



UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

MAYARA DOS SANTOS ZANARDI

**MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA FERMENTAÇÃO ALCÓOLICA EM BATELADA
E CONTÍNUA COM MÚLTIPLOS REATORES EM SÉRIE**

ALEGRE-ES

2016

MAYARA DOS SANTOS ZANARDI

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EM BATELADA E
CONTÍNUA COM MÚLTIPLOS REATORES EM SÉRIE

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.
Orientador: Esly Ferreira da Costa Junior.

ALEGRE-ES

2016

MODELAGEM E SIMULAÇÃO DA FERMENTAÇÃO ALCOÓLICA EM BATELADA E CONTÍNUA COM MÚTIPLAS REATORES EM SÉRIE

Mayara dos Santos Zanardi

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química do Centro de Ciências Agrárias da Universidade Federal do Espírito Santo, como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Engenharia Química.

Aprovada em 26 de fevereiro de 2016

Prof. D.Sc. Esly Ferreira da Costa Junior (Orientador)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. Dra. Raquel Vieira de Carvalho (Membro externo)
Universidade Federal do Espírito Santo

Prof^a. D.Sc. Andréa Oliveira Souza da Costa (Membro interno)
Universidade Federal do Espírito Santo

AGRADECIMENTO

Agradeço a Deus por tudo que ele fez e continua fazendo na minha vida, por me permitir essa nova conquista acadêmica.

Agradeço aos meus pais, minha irmã e meu namorado por dar-me ânimo nos momentos difíceis, dar-me forças e coragem nos momentos de angústia e principalmente me apoiar em todas minhas decisões. A minha sobrinha por alegrar a minha vida. E a todos os meus demais familiares.

Ao meu orientador, Esly Ferreira da Costa Junior, por sua indiscutível competência como orientador. Agradeço por todos os ensinamentos, correções e sugestões que fizeram com que concluíssemos este trabalho.

Aos demais professores do PPEQ pela contribuição no meu crescimento acadêmico e também pessoal através das diferentes disciplinas.

Aos membros da banca examinadora pelas excelentes contribuições.

Aos colegas de mestrado, principalmente minha amiga Leticia pela convivência diária nesses dois anos.

A empresa LASA pela visita técnica concedida e o fornecimento dos dados industriais, em especial ao Inácio Gomes.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo pela oportunidade concedida.

À Capes pelo apoio financeiro.

Enfim, agradeço a todas as pessoas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a execução dessa dissertação. Com vocês divido a alegria desta experiência.

RESUMO

O etanol se destaca, em relação aos combustíveis fósseis, devido aos seus benefícios econômicos e ambientais. No Brasil, segundo maior produtor mundial, praticamente toda a produção de etanol é proveniente da fermentação da sacarose (presente na cana-de-açúcar). Melhorias no processo de fermentação para a produção do etanol poderiam torná-lo ainda mais competitivo. Neste contexto, o presente trabalho tem por objetivo desenvolver um modelo para um processo de fermentação em batelada da literatura e um processo industrial real, que opera de modo contínuo com múltiplos reatores em série, utilizando modelos cinéticos já apresentados na literatura. A equação para cada componente de interesse em cada reator foi desenvolvido por meio do balanço de massa em estado transiente. O sistema de equações diferenciais ordinárias, resultante do modelo dinâmico foi integrado pelo método de *Runge-Kutta* de 4ª ordem do *software Matlab*®. A estimação dos parâmetros cinéticos foi realizada por meio da otimização não linear de uma função objetivo pelo método *Simplex Nelder e Mead*. No processo em batelada duas estratégias de otimização foram adotadas: na primeira estratégia o parâmetro μ_{\max} é mantido fixo e na segunda o parâmetro é estimado. Seis diferentes modelos cinéticos foram testados. A estimativa dos parâmetros foi sensível a pequenas alterações no conjunto de dados experimentais, além disso, a estimação do parâmetro μ_{\max} teve uma forte influência positiva sobre alguns modelos. Os modelos Ghose e Tyagi (1979), Jin et al. (1981) e Tosetto (2002) foram os que apresentaram um melhor desempenho em prever o comportamento da concentração dos componentes no reator. No processo contínuo foram estimados os parâmetros de cinco modelos cinéticos. Os modelos que consideram inibição por produto tiveram um desempenho superior aos que não consideram esse tipo de inibição.

Palavras-chave: Fermentação, Estimação de parâmetros, Otimização não linear.

ABSTRACT

Ethanol stands out, compared to fossil fuels, because of its economic and environmental benefits. In Brazil, the second largest world producer, practically all ethanol production is obtained from the fermentation of saccharose (present in sugarcane). Improvements in the fermentation process for ethanol production could make it more competitive. In this context, this study has for objective develop a model for batch fermentation process of literature and a real industrial process that operates in a continuous mode with multiple reactors in series, using kinetic models from literature. The model for each component of interest was developed through transient mass balance on the reactor. The system of ordinary differential equations, resulting from the dynamic model, was integrated by the Runge-Kutta method of 4th order in Matlab[®] software. The estimation of kinetics parameters was performed by nonlinear optimization of an objective function by Nelder and Mead Simplex method. Two optimization strategies were adopted for the batch process: in the first strategy the μ_{\max} parameter is kept fixed and in the second this parameter is estimated. Six different kinetic models were tested. The estimated parameters were sensitive to small changes in experimental data set, moreover, the estimation of the parameter μ_{\max} had a strong positive influence on some models. The models Ghose and Tyagi (1979), Jin et al. (1981) and Tosetto (2002) showed the best performance in predicting the behavior of the concentration of the components in the reactor. The parameters of five kinetic models were estimated in the continuous process. The models that consider inhibition by product were better than those without this type of inhibition.

Keywords: fermentation, parameter estimation, nonlinear optimization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Produção de etanol no Brasil.	13
Figura 2 - Produção de etanol por região brasileira.	14
Figura 3 - Tipo de colheita praticada no Brasil.	18
Figura 4 - Processo simplificado da produção de etanol.	22
Figura 5 - Esquema do funcionamento dos rolos da moenda.	23
Figura 6 – Sequência das reações bioquímica conduzida por <i>Saccharomyces cerevisiae</i>	26
Figura 7 - Esquema de funcionamento do sistema <i>Melle-Boinot</i> alimentado.	30
Figura 8 - Esquema de funcionamento do sistema de fermentação contínua com reciclo de células.	32
Figura 9 - Esquema da destilação para obtenção do etanol hidratado.	34
Figura 10 - Esquema da destilação para a obtenção do etanol anidro.	35
Figura 11 - Relação entre velocidade específica (μ) e substrato limitante.	37
Figura 12 - Metodologia simplificada para a estimação dos parâmetros.	46
Figura 13 - Representação do processo de fermentação industrial.	48
Figura 14: Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Monod (1949)	58
Figura 15 – Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Ghose e Tyagi (1979)	58
Figura 16 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Levenspiel (1980)	59
Figura 17 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Jin et al. (1981)	59
Figura 18 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983)	60
Figura 19 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo de Tosetto (2002)	60
Figura 20 - Comparação utilizando o modelo Monod (1949) para a amostra ALV.1 (a) Estratégia 1 e (b) Estratégia 2	65
Figura 21 - Concentração de substrato dia (a) 23, (b) 24, (c) 25 e (d) 26	66
Figura 22 - Concentração de células no dia (a) 23, (b) 24, (c) 25 e (d) 26	68
Figura 23 - Concentração de etanol dia (a) 23, (b) 24, (c) 25 e (d) 26	69
Figura 24 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Monod (1949).	71

Figura 25 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Andrew (1968)	72
Figura 26 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Levenspiel (1980)	73
Figura 27 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Ghose e Tyagi (1979).....	74
Figura 28 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Tosetto (2002)	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1- Modelos cinéticos disponíveis na literatura.	39
Tabela 2 - Valores das razões de conversão empregadas.	47
Tabela 3 - Parâmetros estimados para o Modelo Monod (1949)	53
Tabela 4 - Parâmetros estimados para o modelo Ghose e Tyagi (1979)	54
Tabela 5 - Parâmetros estimados para o modelo Levenspiel (1980)	54
Tabela 6 - Parâmetros estimados para o modelo Jin et al. (1981)	54
Tabela 7 - Parâmetros estimados para o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983).....	55
Tabela 8 - Parâmetros estimados para o modelo Tosetto (2002)	55
Tabela 9 - Valor da função objetivo do processo em batelada utilizando os parâmetros estimados.....	56
Tabela 10 - Valor da função objetivo ($f(p)$) utilizando os parâmetros de Tosetto (2002).....	57
Tabela 11 - Parâmetros estimados para o modelo Monod (1949)	61
Tabela 12 - Parâmetros estimados para o modelo Ghose e Tyagi (1979)	62
Tabela 13 - Parâmetros estimados para o modelo Levenspiel (1980)	62
Tabela 14 - Parâmetros estimados para o modelo Jin et al. (1981)	62
Tabela 15 - Parâmetros estimados para o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983)	63
Tabela 16 - Parâmetros estimados para o modelo Tosetto (2002)	63
Tabela 17: Comparação do valor da função objetivo para a estratégia 1 e 2	64
Tabela 18: Comparação do valor da função objetivo para a estratégia 1 e 2	64
Tabela 19 - Resultado da estimação dos parâmetros para o processo contínuo.....	70

NOMENCLATURA

D	Fator de diluição (h^{-1})
F	Vazão volumétrica ($\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$)
K_i	Constante de inibição por substrato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_p	Constante de inibição por produto ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_s	Constante de Monod ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
K_1	Fator exponencial de inibição pelo produto ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)
K_2	Fator exponencial de inibição pelo substrato ($\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$)
P	Concentração de produto ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
P_e	Concentração experimental de produto ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
P_{\max}	Máxima concentração de etanol que cessa o crescimento celular ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
P_s	Concentração de produto simulado ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
r_p	Taxa de formação de produto ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
r_s	Taxa de consumo de substrato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
r_x	Taxa de formação de células ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
S	Concentração do substrato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
S_e	Concentração experimental de substrato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
S_{\max}	Máxima concentração de substrato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
S_s	Concentração simulado de substrato ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
t	Tempo (h)
V	Volume de reator (L)
X	Concentração de células ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
X_e	Concentração experimental de células ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
X_s	Concentração simulado de células ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
X_{\max}	Máxima concentração de células que cessa o crescimento celular ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)
$Y_{p/s}$	Fator de conversão de substrato em produto (rendimento do processo)
$Y_{x/s}$	Fator de conversão de substrato em célula

Símbolos gregos

μ	Velocidade específica de crescimento celular (h^{-1})
μ_{\max}	Velocidade máxima específica de crescimento celular (h^{-1}),

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	12
1.1	SETOR ALCOOLEIRO NO BRASIL.....	12
1.2	ASPECTOS AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO DE ETANOL	15
1.3	JUSTIFICATIVA	18
1.4	OBJETIVO	19
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1	VISÃO GERAL DO PROCESSO FERMENTATIVO.....	20
2.2	PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL	21
2.2.1	Limpeza, preparo, extração e tratamento do caldo.....	22
2.2.2	Fermentação.....	25
2.2.2.1	Fatores que afetam a fermentação alcoólica	27
2.2.2.2	Condução da fermentação	28
2.2.3	Destilação.....	32
2.2.3.1	Descrição do processo de obtenção do etanol hidratado	33
2.2.3.2	Descrição do processo de obtenção do etanol anidro	35
2.3	MODELO CINÉTICO.....	35
2.3.1	Estimação dos parâmetros cinéticos	42
3	METODOLOGIA	44
3.1	PROCESSO EM BATELADA.....	44
3.1.1	Desenvolvimento do modelo matemático	44
3.1.2	Estimação dos parâmetros	46
3.2	PROCESSO CONTÍNUO COM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS EM SÉRIE	47
3.2.1	Determinação da concentração dos componentes.....	48
3.2.2	Desenvolvimento do modelo matemático	50
3.2.3	Estimação dos parâmetros	51
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
4.1	PROCESSO EM BATELADA.....	53
4.1.1	Estratégia 1	53
4.1.1.1	Estimação dos parâmetros cinéticos.....	53
4.1.1.2	Simulação do modelo.....	57
4.1.2	Estratégia 2	61
4.2	PROCESSO CONTÍNUO COM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS EM SÉRIE	66
4.2.1	Determinação da concentração dos componentes.....	66
4.2.1.1	Concentração de substrato	66

4.2.1.2	Concentração de células.....	67
4.2.1.3	Concentração de etanol	68
4.2.2	Estimação dos parâmetros cinéticos	69
5	CONCLUSÕES.....	77
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78
	ANEXO A – Dados da fermentação em batelada.....	85
	APÊNDICE A – Simulação do processo em batelada (μ_{\max} fixo)	87
	APÊNDICE B – Simulação do processo em batelada (μ_{\max} variável).....	93

1 INTRODUÇÃO

1.1 SETOR ALCOOLEIRO NO BRASIL

O etanol é uma fonte de energia alternativa promissora para ser utilizado como substituto aos combustíveis fósseis, é o biocombustível mais utilizado mundialmente (NIGAM; SINGH, 2011). O Brasil possui uma vocação natural para a produção desse biocombustível, devido à sua vasta extensão territorial, combinada com o clima e relevo favoráveis. O Brasil é hoje um dos produtores mais competitivo no mundo e uma referência mundial na produção de etanol de primeira geração, obtido principalmente a partir da cana-de-açúcar (AMORIM et al., 2011).

O marco inicial da utilização de etanol como combustível no Brasil foi no ano de 1920, quando foi criada a Estação Experimental de Combustíveis e Minérios. Diversos testes em veículos movidos a etanol foram realizados com o objetivo de substituir a gasolina, produto que se revelava escasso e caro no momento (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011).

Em 1931 o então presidente Getúlio Vargas determinou a mistura de no mínimo 5% de etanol anidro à gasolina importada. O objetivo era reduzir a total dependência de combustíveis derivados de petróleo e utilizar os excedentes de produção da indústria açucareira brasileira, proporcionando assim o reconhecimento do setor alcooleiro para fins carburantes (BRASIL, 1931).

Durante a Segunda Guerra Mundial houve a redução da exportação de açúcar para a Europa e conseqüentemente o Brasil diminuiu a importação de petróleo, resultando na racionalização de gasolina e óleo diesel. Nesse contexto, o setor alcooleiro passou a desempenhar um papel estratégico na economia brasileira, uma vez que a mistura de 20% de etanol na gasolina foi obrigatória a partir de 1941 (BRAY; FERREIRA; RUAS, 2000).

No ano de 1973 ocorreram duas crises que impulsionaram o incentivo à produção de etanol no Brasil. A crise do petróleo (o preço do barril chegou a quadruplicar nesse período) e a crise na indústria canavieira, decorrente da instabilidade do mercado externo açucareiro. Nesse cenário de crise, em 1975 foi criado o Programa Nacional do Álcool (Proálcool). Este programa federal tinha o objetivo de aumentar a produção de etanol a partir da cana-de-açúcar e reduzir a importação de petróleo. O governo cedia financiamentos aos que queriam

modernizar ou instalar novas destilarias, visando inicialmente à produção de etanol anidro (MOREIRA; GOLDEMBERG, 1999; SHIKIDA; BACHA, 1999).

Com o Proálcool iniciou-se a modernização e a criação de novas usinas para a produção de etanol a partir do melaço e do próprio caldo da cana-de-açúcar. A produção de etanol ampliou-se de modo significativo, superando em 15% a meta estabelecida no Proálcool. Até o ano de 1980 predominou a produção de etanol anidro, como ilustrado na Figura 1, mas após a segunda crise do petróleo em 1979 iniciou-se a segunda fase do Proálcool. Na segunda fase o objetivo foi modificado e visava-se a produção do etanol hidratado. Devido a essa modificação houve crescimento na produção do etanol hidratado a partir de 1980 (Figura 1) (SHIKIDA; BACHA, 1999; MACEDO, 2007).

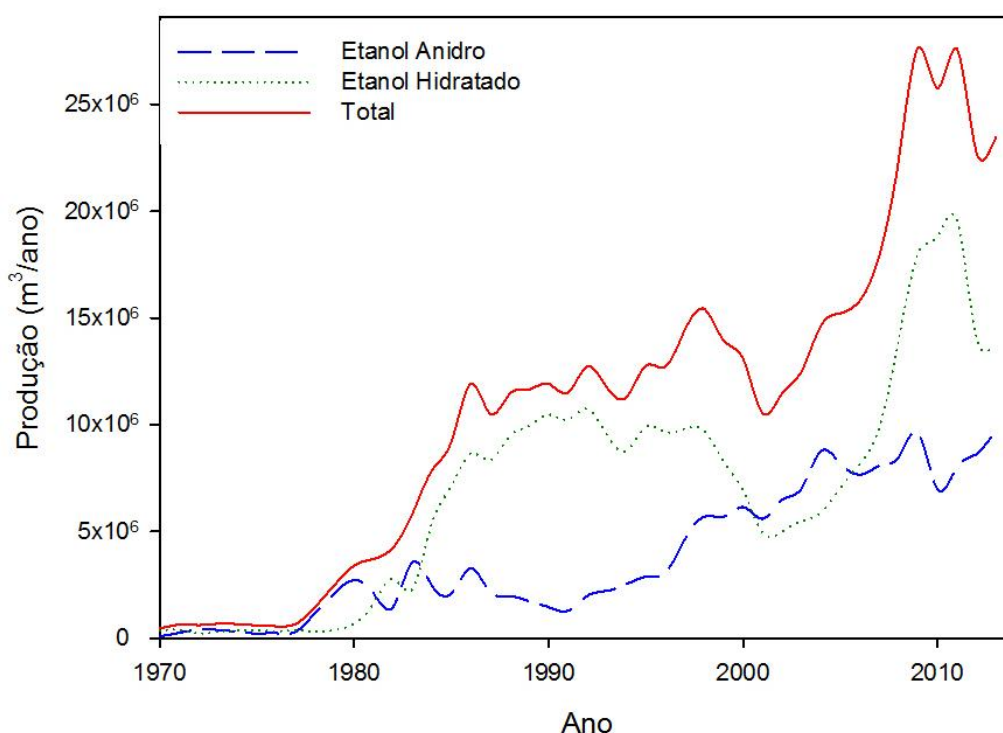


Figura 1 - Produção de etanol no Brasil.
Fonte: Adaptado de MAPA (2013); MAPA (2014a).

Entretanto, a partir de 1985 houve uma estagnação na produção de etanol. Os fatores que contribuíram para a estagnação foram o corte dos financiamentos e subsídios para a instalação e ampliação das usinas por parte do governo, a diminuição do preço do barril de petróleo, ao aumento significativo no preço do açúcar, entre outros. Em 2003, com o advento dos carros *flex-fuel* e sua grande aceitação pelos consumidores retomou-se o consumo do etanol hidratado e anidro

no mercado interno, abrindo-se novas perspectivas para a expansão da agroindústria da cana no Brasil (BNDES; CGEE, 2008; GORDINHO, 2010).

Atualmente, no *ranking* mundial de produtores de etanol, o Brasil se posiciona no segundo lugar, com aproximadamente 27,8 milhões de m³ no ano de 2013 (ANP, 2014). Os Estados Unidos da América (EUA) detêm a primeira posição com 58,6 milhões de m³. Estes dois países respondem por um pouco mais de 83% de todo etanol produzido mundialmente (RFA, 2014). Nesse mesmo ano o Brasil exportou 2,9 milhões de m³. O principal destino foi os Estados Unidos, que importaram do Brasil 1,7 milhões de m³ (ANP, 2014).

A região sudeste é a que mais se destaca na produção de etanol, como observado na Figura 2. Há no Brasil 326 usinas produtoras de etanol, sendo 55,4% localizadas nessa região (MAPA, 2014a). No ano de 2013 a região sudeste produziu mais de 17 milhões de m³, valor que representa 61,7% do total da produção no país (ANP, 2014).

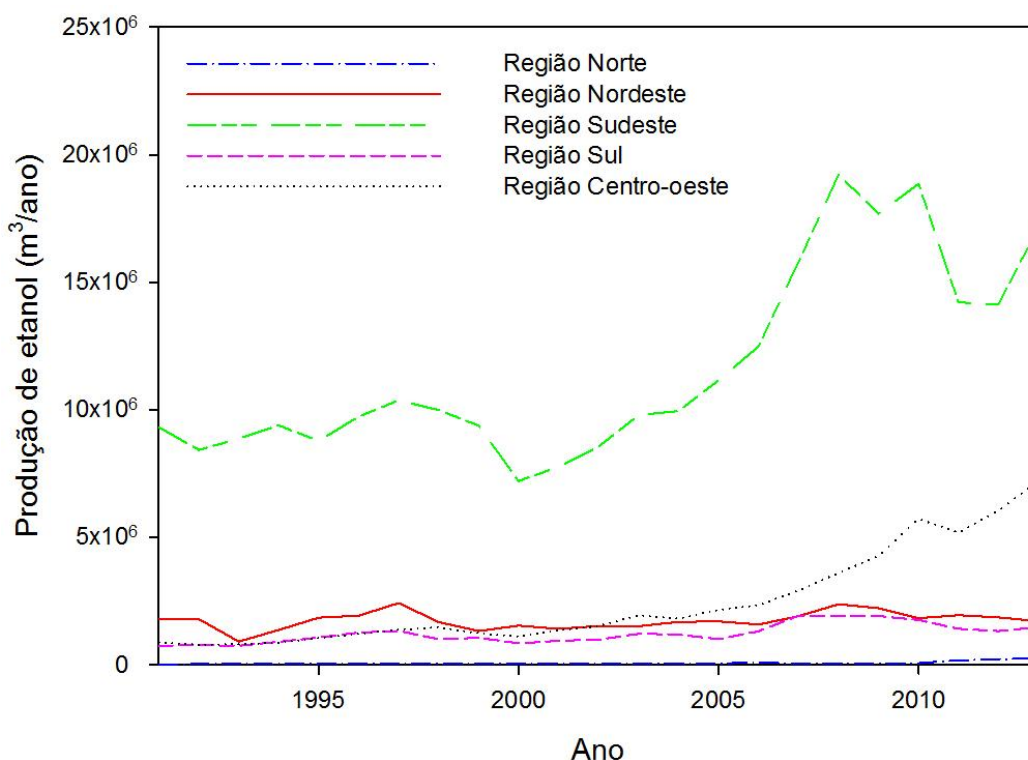


Figura 2 - Produção de etanol por região brasileira.
Fonte: Adaptado ANP (2001); ANP (2004); ANP (2014).

Apesar do destaque no setor alcooleiro brasileiro, nos últimos anos houve uma redução da produção, principalmente do etanol hidratado. Porém o porcentual obrigatório de adição de etanol anidro à gasolina aumentou 2% em março de 2015,

passando de 25 para 27%. Esse aumento junto à decisão do governo de aumentar tributos sobre a gasolina deverá tornar o etanol mais atrativo para o consumidor e aumentar a demanda desse combustível (BRASIL, 2014; STAUFFER, 2015).

De acordo com EPE (2014) a demanda brasileira de etanol anidro, considerando-se que o teor de anidro na gasolina de 25%, terá uma taxa média de crescimento de 1% ao ano entre 2013 e 2050. Acredita-se que a demanda de etanol anidro atingirá o valor máximo de 17 milhões de m³, em 2040 e em 2050 a demanda será de 14 milhões de m³. A queda de etanol anidro ocorrerá, pois no estudo admitiu-se que a entrada dos veículos elétricos no mercado nacional ocorrerá em 2025. Em 2050, essa participação alcançará 15% de todos os veículos leves licenciados. Consequentemente, espera-se também uma diminuição no consumo da gasolina (EPE, 2014).

Para o etanol hidratado no período de 2013 a 2050, estima-se um crescimento de 3,3% ao ano, atingindo um volume de 46 milhões de m³ em 2050. O consumo será apenas 17,8% menor que o de gasolina em 2050 (EPE, 2014). Além disso, acredita-se que a biomassa lignocelulósica se tornará a principal matéria-prima para a produção de etanol no futuro próximo (CARDONA; SANCHEZ, 2007). Estima-se que no ano de 2050 a produção de etanol de segunda geração (produzido a partir da biomassa lignocelulósica) representará 12,5% da produção total de etanol no Brasil (EPE, 2014).

1.2 ASPECTOS AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO DE ETANOL

O etanol é um importante combustível renovável que contribui para a redução dos impactos ambientais negativos gerados pela utilização de combustíveis fósseis (BAI; ANDERSON; MOO-YOUNG, 2008).

O primeiro fator ambiental positivo da utilização do etanol foi a substituição do composto chumbo tetraetila. O composto era utilizado na gasolina para aumentar a sua octanagem, porém é tóxico para o ser humano. Adicionado à gasolina, o etanol anidro também aumenta a octanagem da gasolina, possibilitando a eliminação dos efeitos danosos provocados pelo chumbo tetraetila. O Brasil foi um dos primeiros países do mundo a eliminar o chumbo inteiramente de gasolina em 1991 (CARDONA; SANCHEZ, 2007; GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008).

A questão do aquecimento global também tem sido um fator positivo para a utilização do etanol. A atmosfera possui em sua composição gases de efeito estufa (GEE) que são capazes de absorver parte da radiação refletida pela superfície da Terra. Os principais gases estufa de origem natural são o vapor d'água, o dióxido de carbono, o metano, o óxido nitroso e o ozônio (DHILLON; WUEHLISCH, 2013).

O efeito estufa é essencial para a vida humana, sem o efeito a temperatura média na Terra seria de -20 °C. Entretanto o que intensifica esse efeito, tornando-o um problema ambiental, é o aumento das concentrações dos gases estufa na atmosfera. O espessamento dessa camada reduz o escape de calor para o espaço, aumenta a retenção de energia radiante e consequentemente aumenta a temperatura na superfície terrestre. Um dos principais gases que intensifica o efeito estufa é o dióxido de carbono, proveniente principalmente da queima de combustíveis fósseis e florestas (CARDOSO, 2006; PRIMAVESI; ARZABE; PEDRIRA, 2007).

No ano de 1997 foi assinado o Protocolo de Kyoto, tratado internacional que tem como objetivo que os países desenvolvidos assumam o compromisso de reduzir a emissão de gases que agravam o efeito estufa. O acordo estabelece a redução da emissão dos GEE em 5% no período de 2007 a 2012, em relação às emissões do ano 1990 nos países desenvolvidos. No ano de 2012 o protocolo teve sua validade prorrogada até 2020 (BANDES; CGEE, 2008; UNFCCC, 2012).

Nesse contexto, o etanol torna-se estratégico na substituição dos derivados de petróleo. O uso do etanol à base de cana-de-açúcar não resulta em emissão líquida significativa de GEE (principalmente CO₂). O CO₂ liberado na queima de etanol e na queima do bagaço na caldeira é reabsorvido pelo processo fotossintético durante o crescimento da cana na temporada seguinte. Todas as necessidades de energia para sua produção (calor e eletricidade) vêm a partir do bagaço da cana. O consumo direto de combustíveis fósseis é limitado a caminhões de transporte, máquinas para colheita e do uso de fertilizantes (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008).

Quando a cana-de-açúcar é empregada, há uma redução de 90% da emissão de CO₂ em relação à emissão de CO₂ na combustão da gasolina. A redução é de 30-38% se o milho for utilizado como matéria-prima na produção de etanol (IEA, 2007; BANDES; CGEE, 2008; GOLDEMBERG; GUARDABASSI, 2009).

No ano de 2003, foram evitados no Brasil, o lançamento de 33,2 milhões de toneladas de CO_{2eq} (medida métrica utilizada para comparar as emissões de vários GEE) na atmosfera, sendo 82,2% proveniente da substituição do etanol pela gasolina e o restante devido a utilização do bagaço como fonte de energia (MACEDO, 2007).

Apesar dos efeitos positivos relacionados ao consumo do etanol, existem muitas críticas em relação a disponibilidade de alimentos e desmatamento devido à expansão excessiva do cultivo de cana para a produção de combustível. De acordo com BNDES e CGEE (2008) é pouco provável que ocorra perdas de cobertura florestal para a produção de etanol no Brasil, pois a expansão da lavoura canavieira tem ocorrido basicamente em áreas antes ocupadas por pastagens de baixa produtividade ou culturas anuais destinadas em grande parte à exportação. Além disso, o Brasil apresenta uma grande extensão territorial.

Outro ponto a ser discutido na produção de etanol é a queima da palha da cana, prática utilizada para facilitar a colheita manual, aumentar a produção e repelir animais peçonhentos. Durante a queima há emissões de gases prejudiciais, além disso, a queima de cana pode danificar o tecido de células-tronco da cana, danificar a estrutura do solo e aumentar os riscos de erosão do solo (GOLDEMBERG; COELHO; GUARDABASSI, 2008).

No ano de 1998 foi criado um Decreto do Governo Federal n.º 2.661 de 08/07/98 que trata da eliminação gradativa da queima controlada de cana-de-açúcar. Para atender essa legislação a mecanização da colheita deve atingir 100% das áreas mecanizáveis (declividade <12%) até o ano de 2018. O estado de São Paulo possui uma lei 11.241 de 19/09/02 onde prevê a eliminação da queima de todas as áreas cultiváveis até 2031 (MACEDO, 2007).

Desde 2008 a colheita manual tem sido reduzida, como ilustrado na Figura 3. Na safra 2011/2012, 63,86% da colheita no Brasil foi realizada mecanicamente. Com a mecanização, houve uma queda de 38,7% no número de trabalhadores da safra de 2007/2008 para 2011/2012, já que uma máquina colheitadeira pode substituir até 82 trabalhadores. Por esse motivo, as questões sociais associadas ao sistema de corte de cana, se manual ou mecanizado, é um assunto muito discutido (CONAB, 2008; CONAB, 2013).

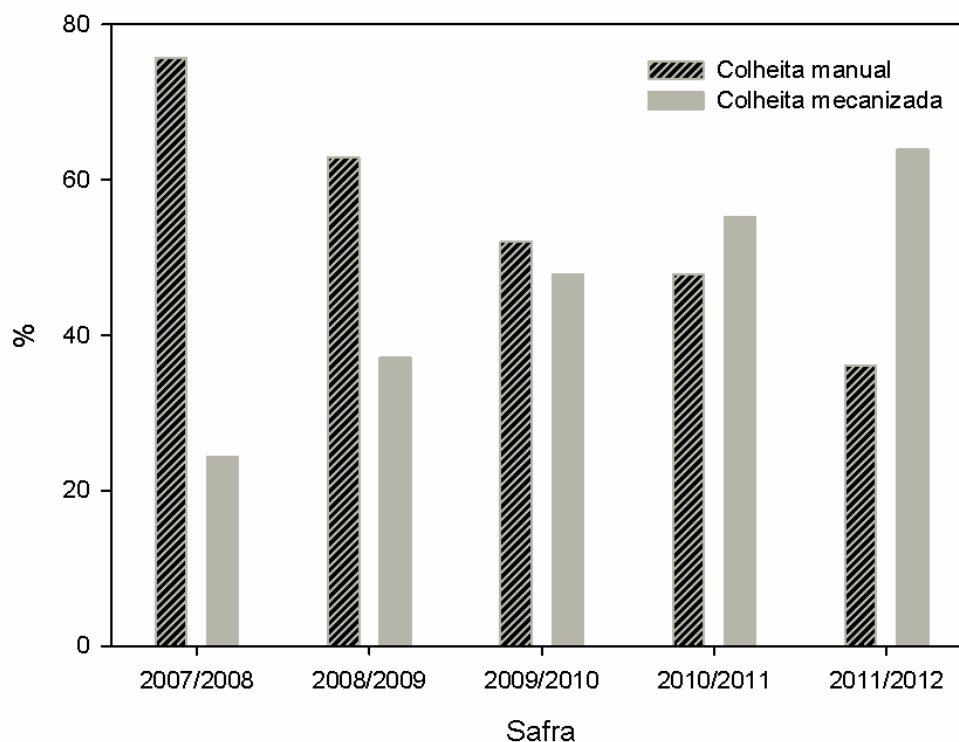


Figura 3 - Tipo de colheita praticada no Brasil.

Fonte: Adaptado de CONAB (2008); CONAB (2009); CONAB (2010); CONAB (2011); CONAB (2012).

1.3 JUSTIFICATIVA

Como visto nos tópicos anteriores, o setor de produção de etanol brasileiro é estratégico para a nação, tanto do ponto de vista ambiental, quanto social e principalmente econômico. O etanol possui um mercado garantido no país devido à obrigatoriedade da mistura de uma porcentagem de etanol na gasolina.

O Brasil tem boas perspectivas para um aumento na produção de etanol. No ano de 2015 houve um aumento de 2% na porcentagem de etanol obrigatório misturado à gasolina (BRASIL, 2014). Além disso, existe uma tendência mundial de promoção de políticas para a diminuição da dependência de combustíveis provenientes de recursos não renováveis.

Neste cenário, melhorias no processo de produção do etanol poderiam torná-lo ainda mais competitivo. Na etapa de fermentação o que se tem em geral são medidas corretivas empregadas somente para o acompanhamento do processo. Um acompanhamento preditivo é de grande importância, pois mudanças nas condições operacionais são muito comuns durante o processo fermentativo.

Se um modelo eficiente for desenvolvido, será possível verificar o comportamento do processo em diferentes condições operacionais e determinar as condições operacionais economicamente ótimas do sistema, sem que novos ensaios em escala piloto sejam realizados.

1.4 OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo desenvolver um modelo para um processo de fermentação em batelada da literatura e um processo industrial real, que opera de modo contínuo com reatores em série. Para alcançar o objetivo geral acima definido, foram seguidos os seguintes objetivos específicos:

- Realizar uma revisão bibliográfica, que apresente as considerações relevantes para o desenvolvimento do trabalho: descrição do processo de produção de etanol, características da fermentação alcoólica, modelos cinéticos da literatura e suas características e estratégias de estimação de parâmetros;
- Construir dois modelos fenomenológicos: um para o processo em batelada e outro para o processo contínuo;
- Selecionar dados da literatura para o processo em batelada;
- Coletar dados em uma usina de etanol;
- Tratar os dados industriais para posterior utilização na modelagem;
- Definir estratégias para a estimação dos parâmetros cinéticos;
- Estimar os parâmetros, simular os modelos e definir entre os modelos aquele que melhor descreve a cinética fermentativa do processo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 VISÃO GERAL DO PROCESSO FERMENTATIVO

O etanol pode ser obtido por três rotas: destilatória, sintética ou fermentativa. O processo de destilação de líquidos alcoólicos não tem impacto econômico significativo para o Brasil. Esse processo só é utilizado em condições excepcionais, por exemplo, quando grandes quantidades de bebidas fermentadas não estão próprias para o consumo ou quando há um excedente na produção (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001)

Na via sintética o etanol é obtido a partir da hidratação do etileno, com auxílio de catalisadores ácidos. Pode ser uma via econômica em países onde há grandes reservas de petróleo e a petroquímica é avançada, porém sua produção é pequena frente à via fermentativa (BAEYENS et al., 2015).

A produção de etanol por via fermentativa é a mais difundida no Brasil e em diversos outros países. O etanol pode ser produzido a partir de uma ampla variedade de matérias-primas renováveis. Podem ser utilizados materiais que contêm açúcares fermentáveis como cana-de-açúcar e beterraba, que são ricos em sacarose. O etanol também pode ser produzido a partir de alguns polissacarídeos, encontrados em grãos de cereais, raízes e tubérculos. São alguns exemplos: milho, arroz, mandioca e batata. Para que ocorra a fermentação dessas matérias-primas é necessária a hidrólise prévia, para a obtenção de açúcares fermentescíveis (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011; NIGAM; SINGH, 2011).

Além disso, existe a possibilidade de utilizar a biomassa lignocelulósica encontrada em madeira, resíduos agrícolas, entre outros. É a matéria-prima mais promissora, considerando a sua grande disponibilidade e baixo custo (CARDONA; SANCHES, 2007).

Há muitos desafios a serem superados no desenvolvimento do etanol celulósico para que se torne economicamente viável. Por exemplo, a escolha do pré-tratamento, o alto consumo de energia para o pré-tratamento da biomassa, a recuperação de produtos químicos de pré-tratamento e tratamento de águas residuais (ZHU; PAN, 2010).

Atualmente no Brasil há duas usinas de etanol celulósico operando em escala comercial. A primeira usina, localizada em Alagoas, foi inaugurada em setembro de 2014 e possui capacidade de produzir 82 milhões de litros de etanol por ano. O bagaço e a palha da cana-de-açúcar são utilizados como matéria-prima (CNPEM, 2015).

No Brasil as matérias-primas principais utilizadas para a produção de etanol são a cana-de-açúcar e o mel final (proveniente da produção de açúcar), enquanto nos EUA o milho é a matéria-prima mais importante (IEA, 2007; CRAGO et al., 2010).

A cana-de-açúcar é uma cultura com colheita anual, sendo em geral economicamente produtiva por três anos. O caldo da cana é utilizado na produção de etanol por apresentar a sacarose. A composição da cana-de-açúcar depende da variedade, do estado de maturação, condições climáticas, entre outras (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; BNDES; CGEE, 2008). A cana-de-açúcar madura apresenta entre 10 - 16% de sólidos solúveis, destes sólidos solúveis de 75 a 93% correspondem a açúcares (sacarose, glicose e frutose) (MOLINARI et al., 2011).

2.2 PROCESSO DE PRODUÇÃO INDUSTRIAL

No Brasil existem dois tipos de indústria de produção de etanol. A destilaria autônoma que produz etanol exclusivamente a partir do caldo da cana e a destilaria anexa a uma fábrica de açúcar. A anexa, além de utilizar o caldo proveniente da cana, pode utilizar produtos intermediários e subprodutos da produção de açúcar para compor o mosto de alimentação (BARRETO; COELHO, 2012). Mais de 62% das usinas brasileiras são do tipo anexa (MAPA, 2014b). Um fluxograma simplificado do processo de produção de etanol a partir da cana-de-açúcar está ilustrado na Figura 4.

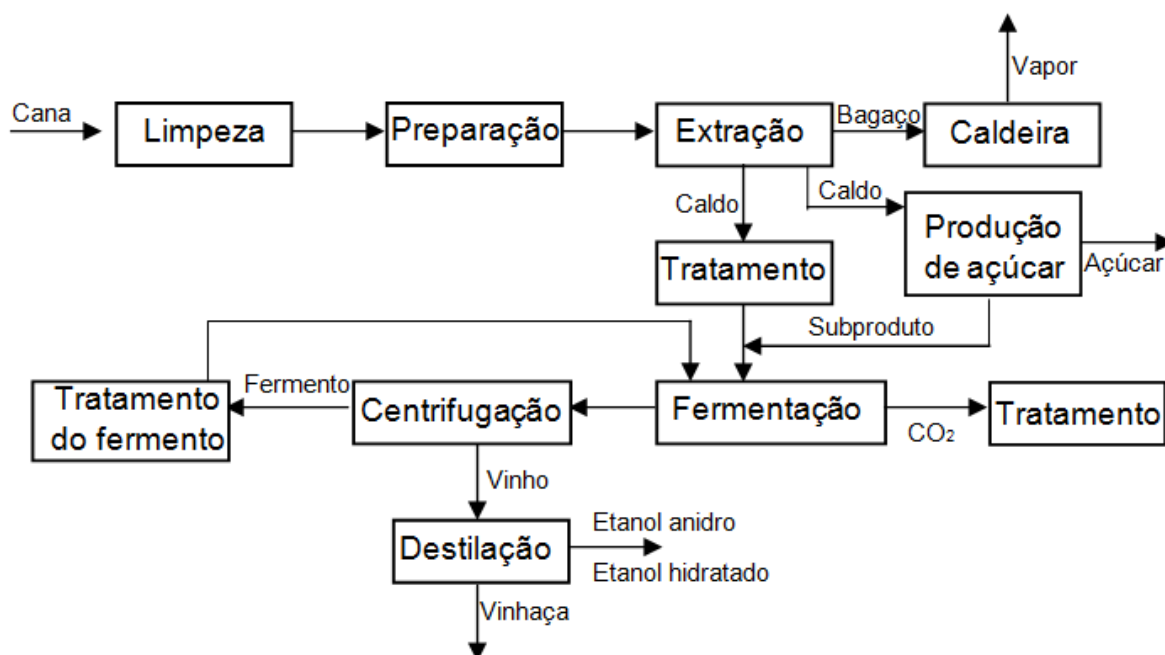


Figura 4 - Processo simplificado da produção de etanol.
Fonte: Próprio autor.

O processo de produção do etanol se inicia com a colheita da cana. Após a maturação, a cana é colhida manualmente (antecedida pela queima) ou mecanicamente. Por ser um vegetal perecível, a cana precisa ser processada dentro de um intervalo máximo de 24 horas entre o corte e sua utilização (BNDES; CGEE, 2008).

A cana colhida normalmente é transportada por caminhões para a fábrica. Na fábrica os caminhões carregados com canas inteiras ou picadas em toletes são pesados e a carga é amostrada. Essa etapa tem como objetivo determinar a quantidade, qualidade da matéria-prima (porcentagem de sacarose) e realizar o pagamento de cana. Posteriormente a cana-de-açúcar segue as etapas apresentadas na Figura 4. Essas etapas são descritas nos tópicos a seguir.

2.2.1 Limpeza, preparo, extração e tratamento do caldo

O setor de recepção, preparo, extração e tratamento do caldo tem a finalidade limpar, preparar a cana (abertura das células), extrair o caldo com um mínimo de perda de açúcares e retirar as impurezas do caldo para deixá-lo numa com características adequada para seu processamento.

A primeira etapa é a limpeza, a cana é lavada na mesa alimentadora com água ou é limpa em um processo a seco. A cana picada não pode ser lavada, pois as perdas de sacarose seriam muito elevadas, por isso utiliza-se a limpeza a seco, com jatos de ar sobre a cana para a remoção de terras e impurezas. Depois passa por um eletroímã, que se encarrega de retirar materiais ferrosos e outros componentes metálicos que possam danificar os equipamentos.

Antes da extração, a cana passa por um processo de preparo, que consiste em triturar os colmos e abrir as células da cana, sem perda do caldo e transformá-la em uma massa com menor volume. Porém, não pode haver uma redução da fibra a um tamanho tal que comprometa a alimentação da moenda. Essa etapa é realizada por picadores e desfibradores (PAYNE, 1989).

A cana desfibrada é nivelada por um espalhador e é enviada para a extração, onde ocorre a separação do caldo, que contém sacarose, da fibra. A operação de extração por moenda é a mais utilizada, normalmente acontece em um conjunto de moendas, no qual o caldo é expelido da fibra por aplicações sucessivas de pressão à medida que a cana passa entre os pares de rolo. O esquema de uma moenda está ilustrado na Figura 5 (BNDES; CGEE, 2008).

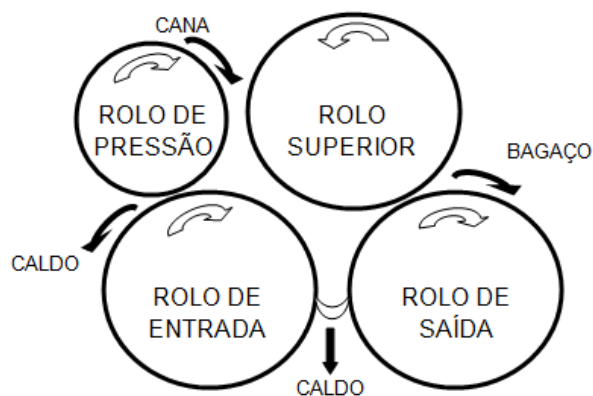


Figura 5 - Esquema do funcionamento dos rolos da moenda.
Fonte: Próprio autor.

A moenda é constituída de quatro cilindros (ou rolos) frisados. Destes, três rolos são dispostos de tal modo que a união dos seus centros forma um triângulo isóscele. O quarto cilindro é um rolo de pressão que é responsável por uma melhor alimentação e aumento da capacidade da extração da moenda, um pente para a

limpeza dos rolos e uma bagaceira com o fim principal de conduzir o bagaço parcialmente esmagado para a saída da moenda (DELGADO; CEZAR, 1977).

O processo de extração é composto por várias moendas em série, sendo cada moenda conhecida como terno. No primeiro terno é possível obter de 50 a 70% de extração (DELGADO; CEZAR, 1977). Para aumentar a eficiência da extração da sacarose é realizado um sistema convencional de embebição, que consiste em adicionar água quente ou mesmo o caldo diluído ao bagaço entre uma moenda e outra, com a finalidade de ceder por lixiviação os açúcares ainda presentes no bagaço. Após esse processo é formado um caldo misto (convenientemente diluído) que deve ser submetido a um tratamento (PAYNE, 1989; LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

A primeira etapa na purificação do caldo misto consiste na remoção de sólidos (areia, bagacilhos, etc.) por meio de peneiras. A segunda etapa é a decantação para a remoção de sólidos não eliminados nas etapas anteriores e impurezas coloidais por coagulação ou floculação. Após o tratamento, o caldo clarificado, também conhecido como mosto, torna-se mais limpo, fermenta melhor, espuma menos e suja menos as colunas de destilação. O caldo é resfriado e enviado para a dorna de fermentação ou para a fabricação de açúcar (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

O bagaço resultante da extração, normalmente com umidade de até 50% é enviado à caldeira por esteiras rolantes. Na caldeira o bagaço é utilizado como combustível. O calor liberado pela combustão aquece a água contida em tubulações e produz vapor de alta pressão, utilizado em turbinas a vapor para geração elétrica e acionamentos mecânicos. O vapor de escape a baixa pressão, proveniente das turbinas, atende aos usos térmicos da usina. Ressalta-se que normalmente as usinas de etanol são autossuficientes em energia (PAYNE, 1989; BNDES; CGEE, 2008).

Outra tecnologia adotada para a obtenção de energia é a gaseificação. Essa tecnologia consiste em um processo de conversão termoquímica da biomassa celulósica, realizado a elevadas temperaturas, em que o bagaço é convertido em produtos gasosos, como: CO, H₂, CO₂, CH₄ e vapor d'água. Após a purificação esses gases são utilizados em turbinas a gás. Por meio de um recuperador de calor, os gases quentes que deixam a turbina a gás geram vapor, que é utilizado para a geração de mais eletricidade (BELGIORNO, et al. 2003; BNDES; CGEE, 2008).

2.2.2 Fermentação

A fermentação alcoólica é o processo de conversão de açúcar em etanol e CO_2 por ação de leveduras em condições de anaerobiose. As leveduras são microrganismos heterotróficos, unicelulares, facultativos (apresentam metabolismo anaeróbio e aeróbio) e reproduzem-se por brotamento. Devido à importância econômica nos processos biotecnológicos a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é o microrganismo mais estudado e utilizado em escala industrial no Brasil (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; BAI; ANDERSON; MOO-YOUNG, 2008). *Saccharomyces cerevisiae* é amplamente utilizada devido à sua boa capacidade fermentativa e elevada tolerância ao etanol e outros inibidores (MUSSATO et al., 2010).

Os produtos finais da metabolização do açúcar dependem das condições ambientais que a levedura *Saccharomyces cerevisiae* é submetida. Em condição aeróbia o carboidrato é transformado em biomassa celular, CO_2 e água, enquanto em anaerobiose a maior parte é convertida em etanol e CO_2 (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

A transformação do açúcar em etanol envolve 12 reações em sequência ordenada, catalisadas por enzimas, contidas no citoplasma celular, o esquema das reações está apresentado na Figura 6 (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Primeiro ocorre a glicólise, onde uma molécula de glicose é metabolizada para a formação de duas moléculas de piruvato e moléculas de ATP. Em condições anaeróbicas, o piruvato é reduzido para etanol com a liberação de CO_2 (BAI; ANDERSON; MOO-YOUNG, 2008).

desviado para produtos secundário, como ácido acético, glicerol e óleo fúsel (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

2.2.2.1 Fatores que afetam a fermentação alcoólica

Diversos fatores afetam o rendimento da fermentação, como a temperatura, pH, agitação, concentração de substrato, entre outros. A temperatura possui grande influência na cinética microbiana, pois a viabilidade celular diminui à medida que a temperatura aumenta. Essa diminuição ocorre devido ao maior acúmulo de etanol intracelular decorrente do aumento da fluidez da membrana (TORIJA et al., 2003; REDDY; REDDY, 2011; ANDRIETTA; ANDRIETTA; STUPIELLO, 2011).

A temperatura ótima de fermentação situa-se na faixa de 26 – 35°C. A medida que a multiplicação celular ocorre leva a um aumento da temperatura no meio que favorece a atividade de bactérias e a levedura fica mais sensível à toxidez do etanol formado (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). Atala et al. (2001) realizaram experimentos numa gama de temperatura de 28-40 °C. A produtividade máxima de etanol ocorreu quando a temperatura foi de 31°C. Phisalaphong, Srirattana e Tanthapanichakoon (2006) obtiveram uma produtividade máxima à temperatura de 30°C.

A tolerância à acidez é uma característica importante para as leveduras. A fermentação conduzida em meio ácidos resulta em maiores rendimentos de etanol e melhora o controle de contaminação bacteriana. A faixa mais adequada encontra-se entre os valores de pH iguais a 4 e 5. Também é preciso fornecer nutrientes às leveduras para uma boa condução da fermentação, o meio precisa ter fonte de vitaminas, nitrogênio, fósforo, iodo, ente outros (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; ZHANG et al., 2015).

Outro fator que influência no rendimento do processo é a concentração de substrato. Em altas concentrações de substrato o crescimento celular pode ser inibido devido a diminuição da fluidez da membrana. Segundo Thatipamala, Rohani e Hill (1992) o efeito inibidor provocado pelo substrato na fermentação alcoólica ocorre quando a concentração supera 150 g.L⁻¹ utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Utilizando a mesma levedura na fermentação da glicose,

ZHANG et al. (2015) concluem que a partir de uma concentração de 160 g.L^{-1} não há mais produção de etanol.

O próprio produto da fermentação, o etanol, é um dos principais componentes tóxicos para fermentação. A inibição é uma consequência do efeito do etanol nas enzimas, já que elas são muito sensíveis a altas concentrações de etanol. A elevada concentração de etanol também pode alterar a fluidez da membrana plasmática e diminuir a viabilidade celular (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011; BAEYENS, et al., 2015).

Segundo Luong (1985) utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* a concentração máxima admissível do qual as células não crescem é de 112 g.L^{-1} , enquanto em uma concentração de 115 g.L^{-1} a capacidade de produzir etanol é completamente inibida. Segundo Maiorella, Blanch e Wilke (1983), o etanol torna-se tóxico à mesma levedura na concentração de 25 g.L^{-1} e a 95 g.L^{-1} inibe totalmente o crescimento. Para Zhang et al. (2015) a concentração máxima admissível é de 70 g.L^{-1} de etanol.

2.2.2.2 Condução da fermentação

No Brasil, a fermentação ocorre em biorreatores comumente conhecidos por dornas. No Brasil utilizam-se dornas construídas de aço carbono, com altura uma ou duas vezes do diâmetro. O controle da temperatura faz-se por meio de trocadores de calor tipo placa (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001; SCHMIDELL; FACCIOTTI, 2001).

O processo de fermentação pode ser conduzido de forma descontínua (batelada), descontínuo alimentado e contínuo (SCHMIDELL; FACCIOTTI, 2001).

- Processo descontínuo

A fermentação descontínua ou batelada consiste em adicionar o inóculo e o mosto na dorna no início da fermentação. Terminada a fermentação, o mosto fermentado é enviado para os tratamentos finais que consistem nas operações unitárias para recuperar o produto. No processo em batelada, o volume do reator é constante, a fermentação pode levar a baixos rendimentos, há presença de tempo morto e o substrato é adicionado de uma só vez no início da fermentação. Além

disso, o microrganismo passa por todas as fases sucessivas dentro do mesmo reator. Assim a concentração inicial de substrato e de produto formado podem exercer efeitos de inibição nas células. Por outro lado, o processo em batelada possui menor risco de contaminação e o reator pode ser utilizado para a fabricação de diversos produtos (CARVALHO; SATO, 2001a).

O processo descontínuo pode ser dividido em três sistemas diferentes:

a) Sistema com um inóculo para cada fermentação: Cada dorna recebe um inóculo recentemente preparado, puro e ativo. Após a fermentação o meio fermentado segue para as operações unitárias de separação e o reator é lavado e preparado para receber um novo inóculo para um novo ciclo de fermentação. Essa forma de condução é utilizada em laboratórios, por possuir um baixo rendimento (CARVALHO; SATO, 2001a);

b) Sistema com recirculação de células: Este tipo de processo tem como principal característica a reutilização do fermento. Em 1930 surgiu na França o processo *Melle-Boinot*, após o término da fermentação, por batelada convencional, as células são separadas por centrifugação, tratadas e reativadas para posterior utilização em uma nova batelada. Sua grande vantagem é de ordem econômica, devido à reutilização dos microrganismos (AMORIM et al., 2011);

c) Sistema de cortes: Consiste em alimentar um reator e quando o teor de açúcar do meio fermentado atingir 50% da concentração de açúcar inicial, metade do volume do reator é enviado para outro reator vazio. Após a divisão complementam-se os reatores com o mosto a ser fermentado (CARVALHO; SATO, 2001a).

- Processo descontínuo alimentado ou semi-batelada

No processo descontínuo alimentado o substrato é adicionado ao reator durante a fermentação. Pode ser adicionado gradualmente ou continuamente. Após o enchimento da dorna a fermentação ocorre como em um sistema em batelada convencional (CARVALHO; SATO, 2001b; VASCONCELO, 2012).

O processo *Melle-Boinot* alimentado, representado na Figura 7, é o processo mais utilizado nas destilarias no Brasil. Cerca de 75% das usinas utilizam essa forma de condução (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011).

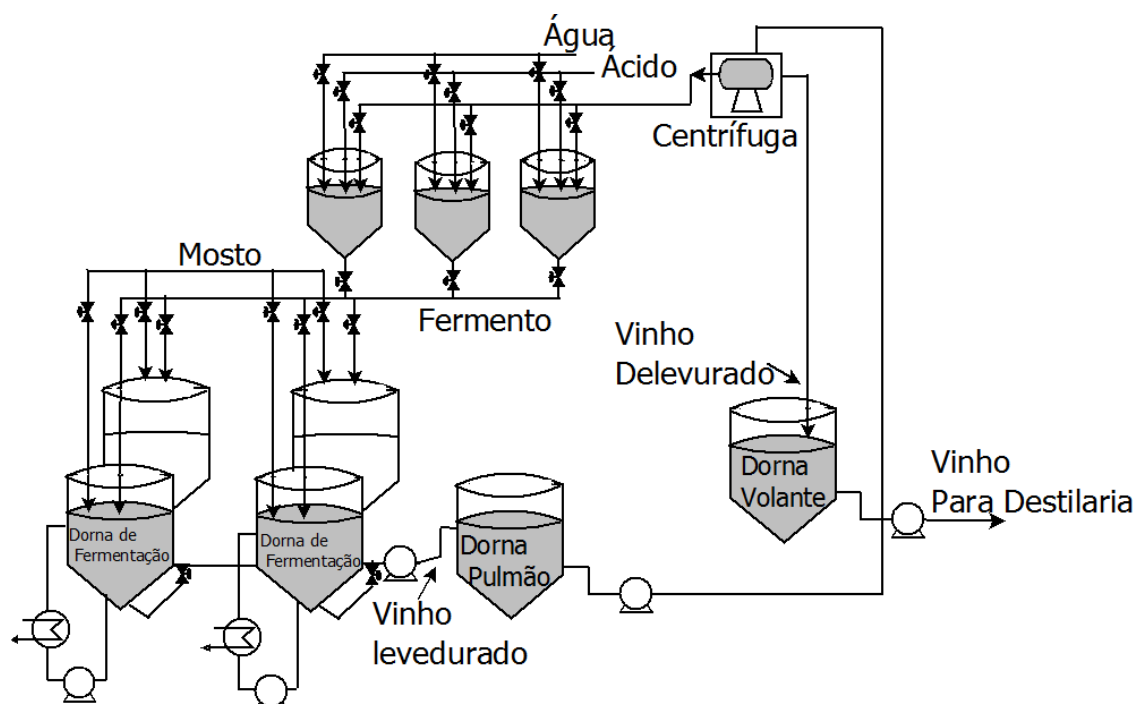


Figura 7 - Esquema de funcionamento do sistema *Melle-Boinot* alimentado.
Fonte: Adaptado VASCONCELO (2012).

Após o fim da fermentação o vinho levedurado (mosto fermentado) é enviado para um tanque pulmão que alimenta a centrífuga que separa o vinho levedurado em duas partes. A primeira é o vinho (mistura de água, etanol e produtos secundários) que é armazenado na dorna volante para posterior utilização na destilaria e a segunda é uma suspensão concentrada de células. A suspensão é encaminhada para tanques onde é diluída com água e tratada com ácido. Após 3 horas o fermento é utilizado em um novo ciclo de fermentação (CGEE, 2008; AMORIM et al., 2011; BNDES; VASCONCELO, 2012).

O controle da vazão de alimentação permite que se evite o trabalho em condições inibitórias, melhorando a produtividade e rendimento do processo. Comparado ao processo de batelada convencional o vinho apresenta maior teor alcoólico, menor consumo de nutrientes, volume inferior de vinhaça produzida e maior facilidade na limpeza (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011).

- Processo contínuo

A alimentação e a retirada do mosto fermentado da dorna se processam de modo contínuo e na mesma vazão, sendo assim o volume do reator mantido

constante (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). O processo contínuo começou a ser utilizado no Brasil no final da década de 70 (ANDRIETTA et al., 1994)

As principais vantagens apresentadas pelo processo contínuo em relação ao descontínuo são: aumento da produtividade do processo em virtude de uma redução do tempo improdutivo no processo (tempo de enchimento, descarga e limpeza), obtenção de caldo fermentado uniforme, possibilidade de associação com outras operações contínuas na linha de produção e menor necessidade de mão de obra (ANDRIETTA; ANDRIETTA; STUPIELLO, 2011; CAVALHEIRO; MONTEIRO, 2013).

Entretanto o processo contínuo apresenta também algumas desvantagens, um exemplo é o maior investimento inicial na planta. O investimento inicial para a instalação de um processo de fermentação contínuo é maior de 60 a 70% quando comparado com o custo da instalação de uma unidade de fermentação descontínua alimentada com a mesma capacidade. Porém, é possível produzir a mesma quantidade de etanol de uma planta descontínua alimentada, com uma menor área física e equipamentos (ANDRIETTA; ANDRIETTA; STUPIELLO, 2011).

Há uma versatilidade quanto à forma de operação do processo contínuo. Pode ser com dorna única (único estágio) ou com múltiplos estágios com uma ou várias alimentações, no processo de fermentação contínua é normalmente utilizado 4 ou 5 fermentadores ligados em série. E todos os casos existem a possibilidade de ter ou não reciclo de células (ANDRIETTA; ANDRIETTA; STUPIELLO, 2011; FACCIOOTTI, 2001). A Figura 8 ilustra um sistema em série com recirculação de células e alimentação única.

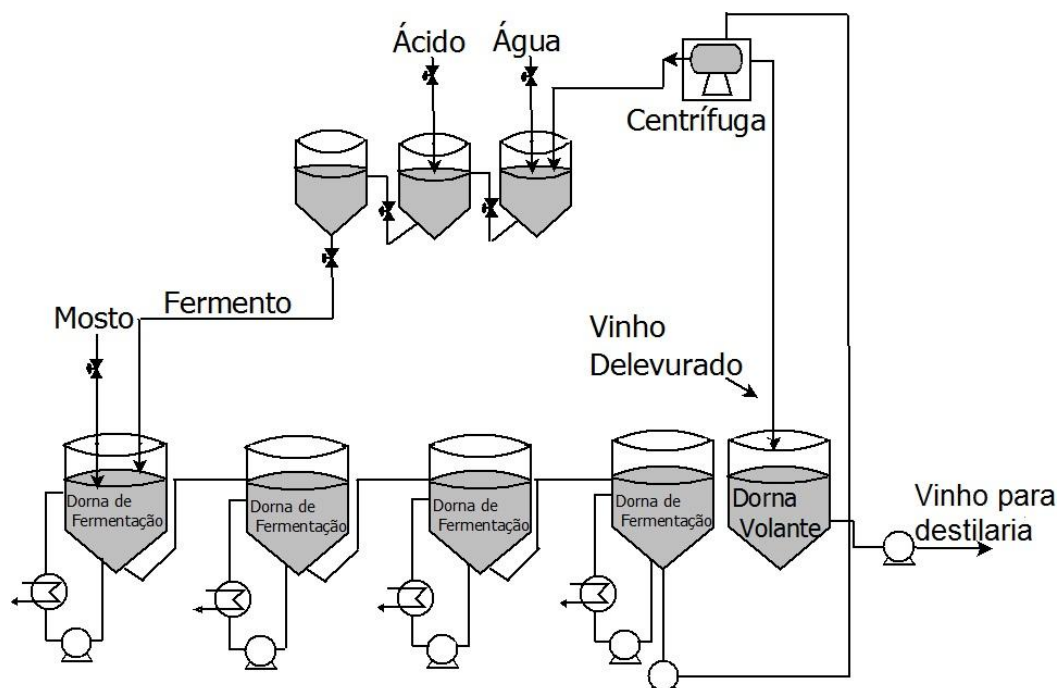


Figura 8 - Esquema de funcionamento do sistema de fermentação contínua com reciclo de células.
Fonte: Adaptado VASCONCELO (2012)

Na Figura 8, o sistema possui quatro reatores em séries, o primeiro recebe a alimentação de mosto e fermento. Os reatores subsequentes são alimentados com o meio parcialmente fermentado, proveniente do reator anterior. Após ser fermentado o mosto levedurado segue até a centrífuga (ou conjunto de centrífugas) para ocorrer a separação do vinho (mistura de água, etanol e produtos secundários) e fermento. O vinho fica armazenado na dorna volante até ser utilizado na destilaria, enquanto o fermento segue para as cubas onde será tratado para retornarem ao processo. Normalmente as dornas são fechadas, com apenas uma abertura para a saída de CO_2 , e são acopladas a trocadores de calor tipo placa para o controle da temperatura (FACCIOTTI, 2001).

2.2.3 Destilação

O vinho proveniente da fermentação apresenta de 88 a 93% de água, 12 a 7% de etanol e o restante são ésteres, ácidos orgânicos e impurezas sólidas em pequenas proporções (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001). O etanol é separado em grau de pureza e concentrações variáveis por destilação, operação física unitária

que visa a separação de componentes de uma mistura de acordo com a volatilidade dos mesmos.

O processo de destilação ocorre em colunas que são constituídas de gomos cilíndricos superpostos contendo separações transversais (pratos ou bandejas) entre si. O aquecimento das colunas faz-se pela base por meio de injeção de vapor ou por meio de serpentinas. As bandejas são aquecidas pelo calor dos vapores do vinho que ascendem na coluna (LIMA; BASSO; AMORIM, 2001).

Existem duas qualidades de etanol: o hidratado com concentração de etanol de 92,6 a 93,8% em massa (°INPM) e o etanol anidro com concentração mínima de etanol de 99,3% °INPM (ANP, 2011). No processo de destilação para obter o etanol hidratado utiliza-se duas principais operações: a destilação propriamente dita e a retificação.

Para a obtenção do etanol anidro, são necessárias mais etapas. O sistema etanol água constitui uma mistura não ideal, uma vez que seus componentes formam uma mistura azeotrópica (fenômeno físico no qual os componentes possuem a mesma concentração nas fases líquida e vapor no equilíbrio) com composição molar 95,6% em massa de etanol, sendo necessária uma operação de desidratação para a obtenção do etanol anidro (VASCONCELO, 2012).

Os principais métodos para desidratação de etanol aplicados na indústria sucroalcooleira, são: a destilação azeotrópica com cicloexano, a destilação extrativa com monoetileno glicol e a adsorção com peneiras moleculares. A tecnologia mais utilizada no Brasil é a desidratação pela adição do cicloexano (BNDES; CGEE, 2008).

2.2.3.1 Descrição do processo de obtenção do etanol hidratado

A Figura 9 representa o processo de destilação para obter o etanol hidratado. O processo inicia-se com o aquecimento do vinho até 93°C em duas etapas. A primeira etapa de aquecimento ocorre no pré-aquecedor de vinho (E) em contra corrente com os vapores provenientes da coluna B e na segunda etapa o vinho troca calor com a vinhaça no trocador de calor K. Após o aquecimento o vinho alimenta a coluna A1. Os produtos mais voláteis (principalmente aldeído e ésteres) são concentrados na coluna D, eles são retirados no seu topo e condensados nos

trocadores de calor R e R1. Parte do condensado retorna como refluxo (90% a 95%) e a outra parte é retirada como álcool de segunda (BARRETO; COELHO, 2012). No fundo da coluna A é retirada a vinhaça, efluente da destilaria com baixo teor de etanol (menos de 0,03%), alto poder poluente e alto valor fertilizante utilizado principalmente na fertirrigação dos canaviais. Para cada litro de etanol, em média 10-15 L de vinhaça são gerados, dependendo dos equipamentos da destilaria (CHRISTOFOLETTI et al., 2013).

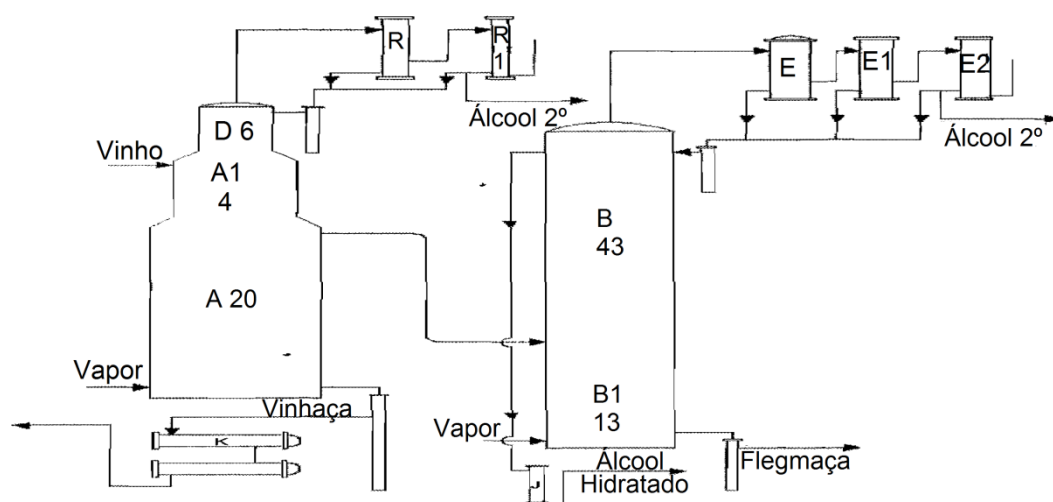


Figura 9 - Esquema da destilação para obtenção do etanol hidratado.
Fonte: BARRETO; COELHO (2012).

O produto retirado do topo da coluna A alimenta o conjunto de retificação na coluna B. Os vapores enriquecidos com etanol são retirados no topo da coluna B, condensados (condensador E, E1 e E2) e retornam para a coluna. O etanol hidratado com concentração de 93 °INPM é retirado alguns pratos abaixo do topo para diminuir a contaminação por produtos voláteis e então é resfriado e armazenado. Durante a destilação, óleo fúsel (mistura de alcoóis superiores) se acumula nos pratos. Se este óleo não for retirado, o mesmo pode provocar perdas no processo. Desta forma, o óleo fúsel é retirado, resfriado e estocado para posterior venda para a indústria química (BARRETO; COELHO, 2012).

Nas destilarias autônomas (uso exclusivo para a produção de etanol), com uma tonelada de cana é possível obter 86 litros de etanol hidratado. Enquanto nas destilarias anexas, além de 100 kg de açúcar, ainda é possível produzir 23 litros de etanol hidratado, utilizando o melaço (BNDES; CGEE, 2008).

2.2.3.2 Descrição do processo de obtenção do etanol anidro

Na desidratação azeotrópica, o etanol hidratado é alimentado na desidratadora (coluna C), conforme ilustrado na Figura 10, e ocorre a mistura com o ciclohexano. Esses componentes formam uma mistura azeotrópica com ponto de ebulição inferior ao de qualquer um dos componentes isolados. Na coluna acontecerá a seguinte distribuição: na região superior se formará o ternário água, etanol e desidratante, na zona intermediária a mistura etanol e desidratante e na zona inferior o produto final, o etanol anidro (BARRETO; COELHO, 2012).

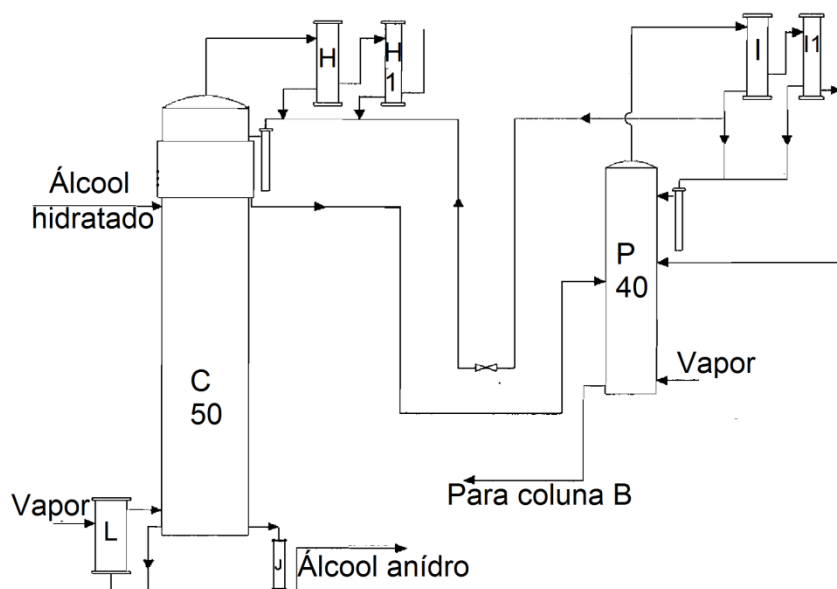


Figura 10 - Esquema da destilação para a obtenção do etanol anidro.
Fonte: BARRETO; COELHO (2012).

O vapor ternário é condensado nos trocadores de calor (H e H1) e segue para o decantador, onde ocorre a separação de duas camadas. A camada superior é rica em desidratante e retorna para a coluna C e a parte inferior, rica em água, segue para a coluna P onde mais desidratante é recuperado (BARRETO; COELHO, 2012).

2.3 MODELO CINÉTICO

O estudo cinético dos processos fermentativos consiste em analisar a evolução dos valores da concentração de um ou mais componentes dentro do

reator, em função do tempo de fermentação. Normalmente são estudadas as concentrações de células (X), produto (P) e substrato (S) (HISS, 2001).

Os processos fermentativos apresentam uma série de características que os diferenciam dos processos químicos. A cinética de crescimento microbiano é complexa, devido às inúmeras reações químicas e bioquímicas que ocorrem, envolvendo várias fases e um sistema de múltiplos componentes, onde células crescem, se reproduzem e morrem. Além disso, há os fatores físicos que também influenciam. São as equações cinéticas que indicam como as variáveis em estudo interferem nas velocidades de crescimento e morte celular, de geração de produtos metabólicos e de consumo de substrato. Isso explica as dificuldades encontradas na formulação de modelos matemáticos que representem adequadamente estes processos, ao contrário do que ocorre com os processos químicos convencionais (BONOMI; SCHMIDELL, 2001; DUTTA, 2008).

Apesar da fermentação ser um processo muito conhecido, a modelagem precisa da cinética de crescimento é desafiante. Se o modelo for muito realista, pode conter muitos parâmetros que não são triviais de determinar. Portanto, suposições são necessárias para ser possível a construção de modelos simples, que são úteis para o projeto e previsões de desempenho. É na construção das equações cinéticas que reside toda a dificuldade da formulação dos modelos fenomenológicos dos processos fermentativos (DUTTA, 2008).

Os modelos cinéticos de processos fermentativos podem ser classificados em relação ao número de componentes e à heterogeneidade da população microbiana (BONOMI; SCHMIDELL, 2001):

- Modelos não estruturados: considera que as células têm composição fixa, ou seja, assume crescimento balanceado;
- Modelos estruturados: as células são descritas com maiores detalhes, ou seja, um sistema celular multicomponente;
- Modelos não segregados: a população celular é considerada homogênea, isto é, todas as células apresentam o mesmo comportamento;
- Modelos segregados: as células são consideradas discretas, como indivíduos de uma população heterogênea.

O modelo mais encontrado na literatura para descrever o processo fermentativo é do tipo não segregado e não estruturado. O tipo segregado e

estruturado oferece uma descrição mais detalhada do comportamento cinético do processo fermentativo, porém é muito mais complexo e exige maior esforço computacional (BONOMI; SCHMIDELL, 2001).

Diversos modelos matemáticos com diferentes níveis de complexidade foram desenvolvidos ao longo da história. O modelo mais simples para se determinar a velocidade específica de crescimento dos microrganismos (μ_x) é a de Monod (Equação 3). Este modelo apresenta a velocidade específica de crescimento dos microrganismos como dependente da concentração de substrato limitante no meio (S), no caso da produção de etanol a concentração de sacarose (MONOD, 1949).

$$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \quad (3)$$

Onde μ_{\max} é a máxima velocidade específica de crescimento celular (h^{-1}), S a concentração do substrato limitante ($g.L^{-1}$) e K_s a constante de saturação ou constante de Monod ($g.L^{-1}$).

A constante K_s representa a concentração de substrato em que a velocidade de crescimento é metade da velocidade máxima, relação ilustrada graficamente na Figura 11. Essa constante indica a afinidade do microrganismo pelo substrato, quanto menor o valor de K_s maior é a afinidade.

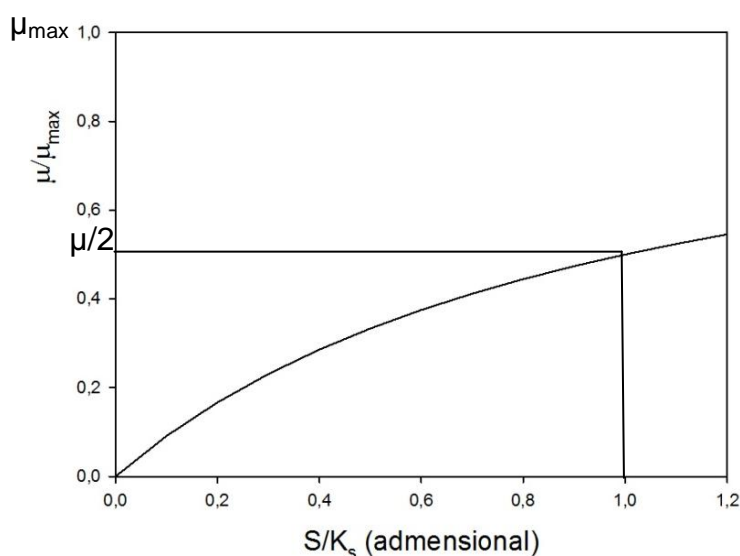


Figura 11 - Relação entre velocidade específica (μ) e substrato limitante.
Fonte: Próprio autor.

O modelo Monod é uma simplificação do mecanismo do crescimento celular. Esse modelo não leva em conta o efeito da inibição por produto e nem pelo substrato, apenas considera a concentração de substrato como limitante (DUTTA, 2008).

Muitas vezes o modelo descreve adequadamente a cinética de fermentação, porém não é viável quando há componentes metabólicos tóxicos que inibem o crescimento celular. A ausência da inibição é uma situação pouco comum na prática, como explanado no tópico 2.2.2.1, principalmente durante um cultivo descontínuo, onde há um crescente acúmulo de metabólitos que acabam interferindo desfavoravelmente sobre o metabolismo e crescimento microbiano (HISS, 2001). Devido a esses fatores, outros modelos com diferentes níveis de complexidade foram desenvolvidos e encontram-se disponíveis na literatura.

Visando representar o efeito de inibição, Andrews (1968) propôs a Equação 4, que além de considerar o substrato como limitante o considera também como inibidor.

$$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \quad (4)$$

Onde K_i é a constante de inibição por substrato (g.L^{-1}).

Nessa equação, quando o valor da constante K_i for muito superior à concentração de substrato o valor do termo tende a zero. Com isso não há influência do termo sobre o valor da cinética microbiana, ou seja, não há inibição pela concentração de substrato. Nesse modelo não existe a possibilidade de inibição total pela a concentração de substrato ($\mu=0$).

O etanol constitui-se como o principal fator de estresse para as células de levedura durante o processo de fermentação (RICCIA et al., 2004). O acúmulo de etanol resulta numa diminuição contínua na velocidade específica de crescimento celular e na taxa de formação do produto (BASSO; BASSO; ROCHA, 2011). Diversos modelos foram desenvolvidos considerando a inibição pela concentração de produto.

Muitos outros autores também propuseram diversos modelos cinéticos ao longo do tempo. Esses modelos podem apresentar termos expressando a inibição

pelo substrato, produto ou células. Outros apresentam todos os tipos de inibição ao mesmo tempo. Alguns modelos estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1- Modelos cinéticos disponíveis na literatura.

(continua)

MODELO	CARACTERÍSTICA	REFERÊNCIA	Eq.
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(\frac{K_i}{K_i + S} \right)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato	MOSER (1958) (apud HISS, 2001).	(5)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot (1 - K_p \cdot P)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de produto	HINSHELWOOD (1946) (apud MULCHANDANI; LUONG, 1989).	(6)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot e^{-K_p \cdot P} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de produto	AIBA; SHODA; NAGATANI (1968)	(7)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_i}} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato e produto	GHOSE; TYAGI (1979)	(8)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right)^n$	Substrato limitante e inibição pela concentração de produto	LEVENSPIEL (1980)	(9)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right) \cdot \left(\frac{K_p}{P + K_p} \right)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de produto	SEVELY et al. (1980) (upud TOSETTO, 2002)	(10)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot e^{-K_1 \cdot P - K_2 \cdot S} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato e produto	JIN et al. (1981)	(11)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{X}{X_{\max}} \right)^m$	Substrato limitante e inibição pela concentração de células e produto	LEE; PAGAN; ROGERS (1983)	(12)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(1 - \frac{S}{S_{\max}} \right)$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato	LUONG (1987)	(13)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{S}{S_{\max}} \right)^m$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato e produto	HAN; LEVENSPIEL, 1988	(14)

(conclusão)

MODELO	CARACTERÍSTICA	Eq.
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \frac{S}{K_s + S} \cdot \frac{K_p}{K_p + P}$	Substrato limitante e inibição pela concentração de produto	JERUSALIMSKY,(1989) (apud BIROL et al.,1998) (15)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \left(\frac{S}{K_s + S + \frac{S^2}{K_I}} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right)^n$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato e produto	TOSETO (2002) (16)
$\mu_x = \mu_{\max} \cdot \exp(-K_i \cdot S) \cdot \left(\frac{S}{K_s + S} \right) \cdot \left(1 - \frac{P}{P_{\max}} \right)^n \cdot \left(1 - \frac{X}{X_{\max}} \right)^m$	Substrato limitante e inibição pela concentração de substrato, produto e células.	ATALA et al. (2001) (17)
$\mu_x = \frac{1}{1 + e^{td-t}} \left(\frac{\mu_{\max} \cdot S}{K_s + S} \right) \cdot \frac{K_p}{K_p + P}$	Substrato limitante e inibição pela concentração de produto.	SANSONETTI et al. (2011) (18)

Fonte: Próprio autor.

As Equações 8, 9, 10, 12, 14, 16 e 17 apresentam o termo P_{\max} . Esse termo representa a máxima concentração de etanol admissível para a não inibição da reação. Quando a concentração de produto for igual a P_{\max} o valor da equação cinética é nulo. Ou seja, houve inibição total pela concentração de produto no sistema. Em contrapartida, baixa inibição do crescimento microbiano ocorre a baixas concentrações de inibidor.

Tosetto (2002) estudou o comportamento cinético da cepa de levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y904 em diferentes méis provenientes de unidades produtoras de açúcar e etanol. Na avaliação cinética, foram utilizados seis modelos cinéticos do tipo não estruturado (Equações 8, 9, 10, 11, 12 e 17). Os modelos de Tosetto (2002) (Equação 17) e Jin et al. (1981) (Equação 12) foram os que mais se adequaram as bateladas quando comparado a outros modelos.

Jin, Liu e He (2012) utilizaram a Equação 6 para descrever o processo de fermentação em batelada de sorgo sacarino utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada. O modelo descreve bem a dinâmica da fermentação do mosto com faixa de concentração de açúcares redutores entre 85-156 g.L⁻¹.

Atala et al. (2001) empregam a Equação 17 para descrever o processo de fermentação do melaço em um reator com recirculação de células (microfiltração tangencial) operado continuamente. A equação possui os mesmos termos da

Equação 12 acrescido de um termo de inibição exponencial pelo substrato. Andrade et al. (2009) também empregam a Equação 17 para o processo de fermentação em batelada.

Birol et al. (1998) testaram onze modelos cinéticos diferentes para o processo de fermentação da glicose, em batelada, utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae* imobilizada. Os modelos Monod (1949) (Equação 3) e Hinshelwood (1946) (Equação 6) foram os mais apropriados para descrever o processo em estudo.

Phisalaphong, Srirattana e Tanthapanichakoon (2006) utilizam a Equação 8 para estudar os efeitos da temperatura sobre os parâmetros cinéticos da fermentação do melaço, em um processo em batelada utilizando a levedura *Saccharomyces cerevisiae*. O modelo desenvolvido reproduz de forma adequada o comportamento cinético dos dados experimentais.

Oliveira et al. (2014) utilizam as Equações 9 e 12 para descrever o comportamento de um processo contínuo com dois reatores de torre em série com reciclagem de células. As previsões do modelo representaram corretamente e de forma satisfatória os experimentos realizados.

Sansonetti et al. (2011) propõem um modelo bioquimicamente estruturado para descrever a conversão da lactose em etanol por *Kluyveromyces marxianus* em condições anaeróbias em fermentação em batelada. A equação cinética para representar o crescimento da biomassa celular é uma versão expandida do modelo Monod (1949), representada na Equação 18.

A equação é constituída por três termos. O primeiro termo é uma função de atraso que leva em conta a presença a fase *lag* do crescimento do microrganismo (fase na qual o microrganismo está se adaptando ao meio), o segundo termo é a expressão Monod e o último termo é uma função que leva em consideração uma possível mudança na curva de crescimento devido a um efeito de inibição etanol esperada, escolhido de acordo com as observações experimentais (SANSONETTI et al., 2011).

2.3.1 Estimação dos parâmetros cinéticos

Um trabalho importante é determinar os valores dos parâmetros cinéticos que não podem ser medidos diretamente ou calculadas e, portanto, devem ser estimados a partir de dados experimentais (WANG et al., 2012). A estimação dos parâmetros consiste em resolver um problema de otimização com o objetivo de encontrar o conjunto de variáveis que minimiza o desvio entre os resultados simulados e os valores experimentais (SCHWAAB; PINTO, 2007).

A estimação de parâmetros cinéticos fermentativos recai, na grande maioria dos casos, em um problema não linear. Para encontrar esses parâmetros é necessário o uso de métodos numéricos de minimização de uma função objetivo por meio de procedimentos iterativos (BONOMI; SCHMIDELL, 2001).

A definição de uma função objetivo adequada é de fundamental importância. Na maioria das vezes, o método dos mínimos quadrados, que minimiza a soma dos quadrados dos erros entre os valores medidos e calculados é o mais utilizado (ALCÁZAR; ANCHEYTA, 2007). Essa técnica é utilizada por Birol et al. (1998), Phisalaphong, Srirattana e Tanthapanichakoon (2006), Sansonetti et al. (2011) e Jin, Liu e He (2012).

Após definida a função objetivo é necessário escolher um método de otimização. A alguns *softwares* científicos utilizam o método de Marquardt para a realização da análise de regressão não linear (ALCÁZAR; ANCHEYTA, 2007), metodologia utilizada por Birol et al. (1998) e Oliveira et al. (2014).

Rivera et al. (2006) comparam duas técnicas de otimização diferentes, algoritmo Quasi-Newton e o algoritmo Real-Coded. Como resultado, os dois métodos podem ser aplicados como ferramentas confiáveis para otimizar processos fermentativos. Jin, Liu e He (2012) utilizam o método Gauss-Newton no software *Matlab*®.

Tosetto (2002) utiliza a rotina de ajuste desenvolvida por pesquisadores da Divisão de Biotecnologia e Processos do CPQBA/ UNICAMP para estimar os parâmetros cinéticos. A rotina de ajuste está baseada na minimização da somatória dos desvios quadrados.

Além dos métodos citados acima há o método Gauss-Seidel, Gradiente e o método Simplex Nelder e Mead. O último método é uma variação do método Simplex de otimização não linear irrestrito. Esse método se mostra mais efetivo em

comparação ao método de Marquardt (mais utilizado), quando o número de parâmetros a serem estimados é muito grande (BONOMI; SCHMIDELL, 2001).

Considerando-se um problema com n variáveis de otimização, no método Simplex Simples selecionam-se $(n+1)$ pontos distintos, que consistem nos vértices da figura geométrica mais simples possível no espaço de busca considerado (no caso de $n=2$, tem-se um triângulo equilátero e $n=3$, um tetraedro regular). Em seguida, o valor da função objetivo é calculado em cada um destes pontos. O ponto que obtiver o maior valor da função objetivo é excluído e um novo ponto é estabelecido. O novo ponto se localiza na direção do reflexo do ponto eliminado, preservando a forma geométrica. A função objetivo é então calculada no novo ponto, e um novo sentido de busca é determinado. O método prossegue, rejeitando um vértice de cada vez até que se atinja o mínimo da função (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

O método Simplex modificado ou Nelder e Mead, conhecido como o método dos poliedros flexíveis, descreve uma versão mais eficiente do método Simplex Simples. No método Simplex modificado pode-se ajustar o formato e o tamanho da figura geométrica, dependendo da resposta a cada iteração. O procedimento de expansão e contração permite que o algoritmo acelere em direção às condições ótimas, atingindo a região da resposta favorável mais rapidamente e a solução final obtida é mais perto do ponto ótimo (EDGAR; HIMMELBLAU; LASDON, 2001).

3 METODOLOGIA

3.1 PROCESSO EM BATELADA

Os dados experimentais utilizados na estimação do processo em batelada foram provenientes do trabalho de Tosetto (2002). A autora analisa o comportamento cinético da levedura *Saccharomyces cerevisiae* Y904 em mostos preparados com 9 méis diferentes. Os méis foram provenientes de nove unidades produtoras de açúcar e álcool, sendo duas amostras de cada empresa.

3.1.1 Desenvolvimento do modelo matemático

Para o desenvolvimento do modelo matemático que representa o processo alguns pressupostos teóricos foram assumidos:

- O reator opera como mistura perfeita;
- A temperatura é mantida constante;
- O volume das bolhas de gás é desprezível.

As equações matemáticas foram deduzidas a partir da equação geral do balanço de massa para cada componente de interesse no reator: concentração de células (X), concentração de etanol (P) e concentração de substrato (S).

No processo em batelada não há fluxo de material, portanto a taxa de acúmulo de um componente deve ser igual à taxa de formação ou consumo devido às reações dentro do reator.

Balanço de massa para as células (X):

$$\frac{d(X \cdot V)}{dt} = r_x \cdot V \quad (19)$$

Balanço de massa para o substrato (S):

$$\frac{d(S \cdot V)}{dt} = -r_s \cdot V \quad (20)$$

Balço de massa para o etanol (P):

$$\frac{d(P \cdot V)}{dt} = r_p \cdot V \quad (21)$$

Onde V é o volume útil do reator (L) e r é a taxa de formação do componente devido à reação ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}$).

Devido à formação de produto estar associada ao crescimento microbiano, os valores das taxas de reação (r) podem ser relacionados entre si, de modo a gerar fatores de conversão (HISS, 2001). Os fatores estão apresentados na Equação 22.

$$r_x = X \cdot \mu_x = r_s \cdot Y_{x/s} = r_p \cdot \frac{Y_{x/s}}{Y_{p/s}} \quad (22)$$

$$Y_{p/s} = \frac{\text{Quantidade gerada de etanol}}{\text{Quantidade consumida de substrato}} = \frac{P - P_0}{S_0 - S} \quad (23)$$

$$Y_{x/s} = \frac{\text{Quantidade gerada de células}}{\text{Quantidade consumida de substrato}} = \frac{X - X_0}{S_0 - S} \quad (24)$$

Onde $Y_{p/s}$ é o fator de conversão de substrato em produto (rendimento da reação) e $Y_{x/s}$ é o fator de conversão de substrato em células.

Por se tratar de uma batelada simples, não alimentada, o volume é constante. Substituindo os fatores de conversões e admitindo a hipótese de volume constante, os balanços dinâmicos para cada componente da fermentação em batelada são apresentados nas equações abaixo.

$$\frac{dX}{dt} = X \cdot \mu_x \quad (25)$$

$$\frac{dS}{dt} = -\frac{1}{Y_{x/s}} \cdot X \cdot \mu_x \quad (26)$$

$$\frac{dP}{dt} = \frac{Y_{p/s}}{Y_{x/s}} \cdot X \cdot \mu_x \quad (27)$$

O termo μ_x é substituído pelo modelo cinético de interesse. Os modelos cinéticos utilizados para representar a cinética fermentativa do processo em batelada nesse trabalho são os modelos Monod (1949) (Equação 3), Ghose e Tyagi (1979)

(Equação 8), Levenspiel (1980) (Equação 9), Jin et al. (1981) (Equação 11), Lee, Pagan e Rogers (1983) (Equação 12) e Tosetto (2002) (Equação 16).

3.1.2 Estimação dos parâmetros

Na Figura 12 está apresentado o esquema simplificado da metodologia para a estimação dos parâmetros.

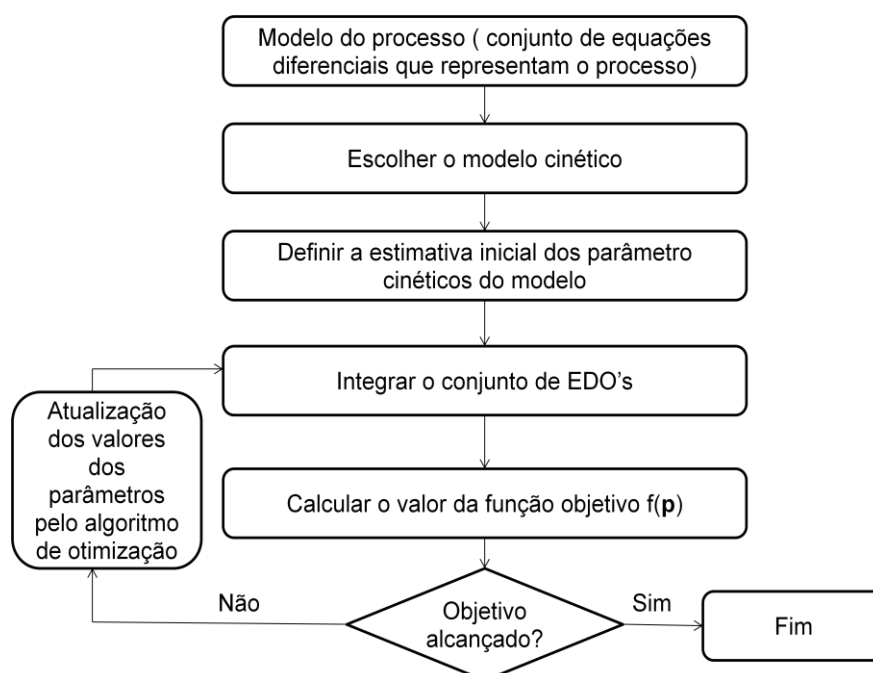


Figura 12 - Metodologia simplificada para a estimação dos parâmetros.
Fonte: Próprio autor.

Após a modelagem e a escolha do modelo cinético é necessário escolher uma função objetivo para ser minimizada. A função objetivo $f(\mathbf{p})$ a ser minimizada para o sistema em batelada é o somatório dos quadrados dos resíduos (diferença entre o valor simulado e experimental) da concentração de célula, concentração de substrato e concentração produto, conforme definido na Equação 28.

$$f(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n (X_{ei} - X_s(\mathbf{p})_i)^2 + (S_{ei} - S_s(\mathbf{p})_i)^2 + (P_{ei} - P_s(\mathbf{p})_i)^2 \quad (28)$$

Onde X_{ei} , S_{ei} e P_{ei} são os valores experimentais de X, S e P no tempo t_i (obtido na literatura), \mathbf{p} é o vetor que contém as variáveis do problema de otimização, ou seja, cada um dos parâmetros do modelo cinético considerado e $X_{s(p)i}$, $S_{s(p)i}$ e $P_{s(p)i}$ são os valores simulados de X, S e P no tempo t_i , calculados a partir da integração numérica do conjunto de EDOs proveniente dos balanços de massa para cada componente (Equação 25 á 27) do tempo inicial ($t=0$) até o tempo t_i .

Os modelos propostos para encontrar os valores simulados de X, S e P envolvem equações diferenciais ordinárias (EDOs), na maioria dos casos, não lineares. Portanto, o sistema de EDOs a ser resolvido, na maioria dos casos, não possui solução analítica, sendo assim necessário uma solução numérica para resolvê-lo. A integração numérica foi efetuada pelo método de *Runge-Kutta* de 4ª ordem, no *software Matlab*®.

O problema de otimização não linear é resolvido utilizando o método de otimização Simplex Nelder-Mead também implementado no *software Matlab*®. Foram adotadas duas estratégias na estimação dos parâmetros:

1. A primeira estratégia foi a mesma adotada por Tosetto (2002). O parâmetro μ_{\max} , presente em todos os modelos estudado, foi mantido fixo em $0,5 \text{ h}^{-1}$;
2. O parâmetro μ_{\max} foi estimado.

Os valores para os fatores de conversão $Y_{p/s}$ e $Y_{x/s}$ para cada empresa estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Valores das razões de conversão empregadas.

	$Y_{x/s}$	$Y_{p/s}$
ALV.	0,040	0,497
BEN.	0,032	0,447
CALTA.	0,023	0,431
COR.	0,027	0,469

Fonte: Tosetto (2002).

3.2 PROCESSO CONTÍNUO COM MULTIPLOS ESTÁGIOS EM SÉRIE

As informações para o estudo do processo contínuo foram coletadas em uma usina autônoma localizada no município de Linhares-ES, no período de 23 a 26 de

agosto de 2015. O processo fermentativo é composto por um reator maior e duas séries de quatro reatores menores, o esquema simplificado está representado na Figura 13.

O reator 1 possui um volume útil de 800 m^3 e os demais 200 m^3 . O volume útil da cuba é de 60 m^3 . A vazão média de alimentação de caldo e reciclo são, respectivamente, 160 e $40 \text{ m}^3/\text{h}$.

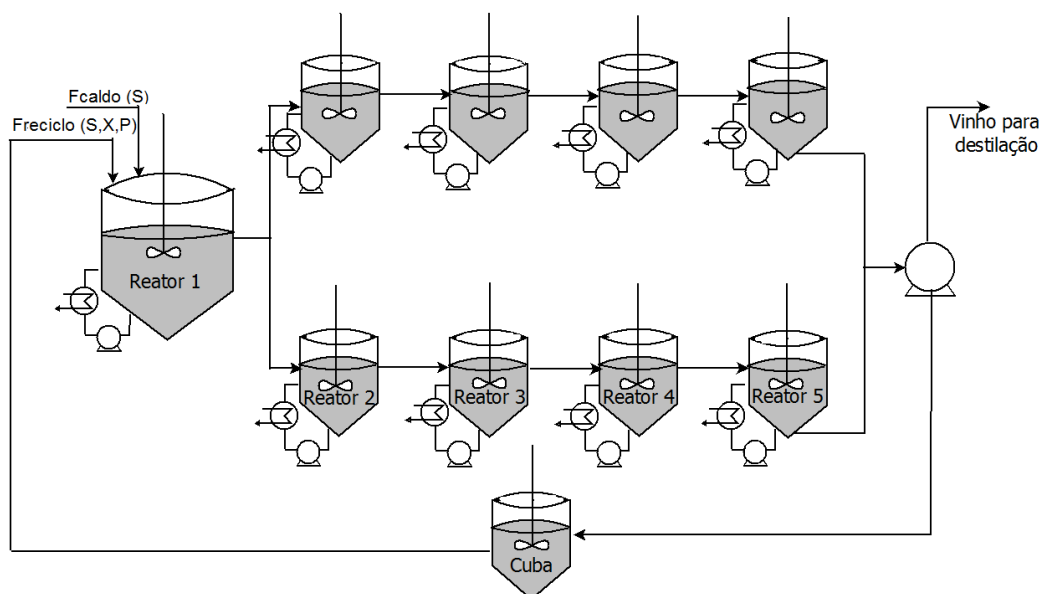


Figura 13 - Representação do processo de fermentação industrial.
Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos pela empresa são provenientes de análises em amostras coletadas nos reatores 1, 2, 3, 4 e 5, na cuba e no caldo que alimenta o processo a cada três horas.

3.2.1 Determinação da concentração dos componentes

a) Concentração de substrato

Para a determinação da concentração de substrato foi utilizada a análise do °Brix, que representa a massa de sólidos solúveis (g) em 100g amostra. Neste trabalho foi considerado que todos os sólidos solúveis presentes amostra são compostos açucarados (sacarose, frutose e glicose).

A concentração de substrato em g.L^{-1} foi determinada com o auxílio de um manual técnico (SILVA et al., 2003), que relaciona o $^{\circ}\text{Brix}$ com a densidade da amostra.

b) Concentração de células

Na empresa é analisada a porcentagem de células úmidas (quantidade de células em 10 mL de amostra).

Para obter a concentração em g.L^{-1} foi realizado o procedimento descrito abaixo para obter uma relação entre a concentração e a porcentagem de células. Foi retirada uma alíquota de 10 mL de cada amostra e transferida para um tubo de ensaio graduado, previamente pesado. A amostra foi centrifugada durante 10 minutos à 3000 rpm. Após a centrifugação o sobrenadante foi eliminado e o material precipitado foi pesado, a concentração em massa úmida foi determinada pela Equação 29.

$$X (\text{g. L}^{-1}) = \frac{\text{Peso do tubo cheio} - \text{Peso do tubo vazio}}{10} * 1000 \quad (29)$$

Com essa relação é possível determinar a concentração células em todos os reatores.

c) Concentração de etanol

A determinação da concentração de produto é realizada no ebulliômetro. Esse equipamento é utilizado para determinar a concentração de etanol em soluções mistas etanol-água, por meio da diferença entre as temperaturas de ebulição da água pura e da amostra. A unidade de medida é $^{\circ}\text{GL}$ (1 mL de etanol/ 100 mL mistura). Para determinar a concentração de etanol em g.L^{-1} a medida em $^{\circ}\text{GL}$ foi transformado em $^{\circ}\text{INPN}$ (1 g etanol/ 100 g mistura) com auxílio de um manual técnico (SILVA et al., 2003) e depois a concentração é calculada pela Equação 30.

$$P (\text{g. L}^{-1}) = ^{\circ}\text{INPN} \left(\frac{g_{\text{etanol}}}{100 g_{\text{amostra}}} \right) * \rho_{\text{amostra}} (\text{g. mL}^{-1}) * \frac{1000 (\text{mL})}{1 (L)} \quad (30)$$

Onde ρ_{amostra} é a densidade da amostra, disponível em SILVA et al. (2003). A análise da concentração de produto é realizado na usina apenas no reator 5 e na cuba.

3.2.2 Desenvolvimento do modelo matemático

Na modelagem do processo contínuo em série há uma característica particular. A alimentação em um reator (i) é proveniente do reator anterior (i-1), conforme ilustrado na Figura 13. Partindo do balanço global de massa, o balanço para cada componente no reator é apresentado nas Equações 31, 32 e 33.

Balanço de massa para as células:

$$\frac{d(X_i \cdot V_i)}{dt} = F_{i-1} \cdot X_{i-1} - F_i \cdot X_i + r_x \cdot V_i \quad (31)$$

Balanço de massa para o substrato:

$$\frac{d(S_i \cdot V_i)}{dt} = F_{i-1} \cdot S_{i-1} - F_i \cdot S_i - r_s \cdot V_i \quad (32)$$

Balanço de massa para o produto:

$$\frac{d(P_i \cdot V_i)}{dt} = F_{i-1} \cdot P_{i-1} - F_i \cdot P_i + r_p \cdot V_i \quad (33)$$

Onde F é vazão volumétrica ($L \cdot h^{-1}$).

Considerando-se os fatores de conversão apresentados na Equação 23, têm-se os balanços dinâmicos para os componentes da fermentação, apresentados nas equações abaixo.

$$\frac{dX_i}{dt} = \left(\frac{F_{i-1}}{V_i}\right) \cdot X_{i-1} - \left(\frac{F_i}{V_i}\right) \cdot X_i + X_i \cdot \mu_X \quad (34)$$

$$\frac{dS_i}{dt} = \left(\frac{F_{i-1}}{V_i}\right) \cdot S_{i-1} - \left(\frac{F_i}{V_i}\right) \cdot S_i - \frac{1}{Y_{X/S}} \cdot X_i \cdot \mu_X \quad (35)$$

$$\frac{dP_i}{dt} = \left(\frac{F_{i-1}}{V_i}\right) \cdot P_{i-1} - \left(\frac{F_i}{V_i}\right) \cdot P_i + \frac{Y_{P/S}}{Y_{X/S}} \cdot X_i \cdot \mu_X \quad (36)$$

O sistema de EDOs possui no total quinze equações diferenciais. No reator 1 o índice $i-1$ representam a soma ponderada das concentrações dos componentes de interesse na alimentação do processo. No caldo há apenas substrato enquanto no reciclo há a presença de produto, substrato e células.

O termo $Y_{p/s}$ foi obtido a partir da média do rendimento das análises, calculado a partir da Equação 24. No processo contínuo foram estudados cinco modelos cinéticos, são eles: Monod (1949), Andrew (1968), Levenspiel (1980), Ghose e Tyagi (1979) e Tosetto (2002).

3.2.3 Estimação dos parâmetros

A estimação dos parâmetros foi realizada utilizando a mesma metodologia do processo em batelada, a única diferença foi a modificação da função objetivo ($f(\mathbf{p})$). Como não há a análise da concentração de produto em todos os reatores e a concentração de células não teve um comportamento crescente durante a fermentação a função objetivo foi elaborada para minimizar apenas o somatório dos resíduos da concentração de substrato, conforme a Equação 37.

$$f(\mathbf{p}) = \sum_{i=1}^n (S_{ei} - S_s(\mathbf{p})_i)^2 \quad (37)$$

O valor de S_s é obtido a partir da integração do sistema de EDOs (Equação 34 á 36), a integração numérica do sistema é realizada pelo método de *Runge-Kutta* de 4ª ordem.

A concentração dos componentes na alimentação do processo variou com o tempo, para resolver esse impasse foi criada varias condicionais dentro do algoritmo de integração para representar essa variação.

As análises foram realizadas a cada três horas e para cada tempo tem-se uma concentração diferente de célula (X_i), substrato (S_i) e produto (P_i) na alimentação do processo. Foi considerado que a concentração de um componente na alimentação em um tempo t é válido do tempo $t-1,5h$ até $t+1,5h$, para cada

condicional é realizada a integração sistema de 15 EDOs com uma concentração na alimentação e condição inicial (y_0) diferente.

Para cada integração é necessário uma condição inicial da concentração dos componentes. No tempo inicial ($t=0$) não há medida da concentração de etanol em todos os reatores, a condição inicial da concentração de etanol foi obtida através de uma interpolação linear (Equação 38).

$$P_i = P_e + \frac{P_{saída} - P_{entrada}}{S_{saída} - S_{entrada}} \cdot (S_i - S_{entrada}) \quad (38)$$

Onde o índice i representa o número do reator de interesse.

Nos próximos tempos de integração a condição inicial é a concentração da saída da integração anterior. Portanto, para cada *loop* da otimização (cálculo da função objetivo) o programa integra 18 vezes o sistema de 15 EDOs, devido essas condicionais inseridas no programa para representar as alterações na composição da alimentação.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PROCESSO EM BATELADA

Foram estimados os parâmetros de oito conjuntos de dados experimentais (os conjuntos de dados estão apresentados no Anexo A). A nomenclatura das empresas utilizadas no trabalho é representada pelas siglas ALV, BEN, CALTA e COR. Como o mel utilizado na fermentação foi obtido em repetição é utilizada a nomenclatura 1 e 2 para diferenciar a repetição.

4.1.1 Estratégia 1

Na primeira estratégia, μ_{\max} foi mantido fixo em $0,5 \text{ h}^{-1}$. Os outros parâmetros foram estimados, sendo o número de parâmetros diferente para cada modelo estudado.

4.1.1.1 Estimação dos parâmetros cinéticos

Nas Tabelas de 3 a 8 estão apresentados os resultados dos parâmetros ajustados para cada um dos modelos cinéticos.

Tabela 3 - Parâmetros estimados para o Modelo Monod (1949)

	$K_s \text{ (g.L}^{-1}\text{)}$
ALV. 1	1022,07
ALV. 2	1026,34
BEN. 1	1419,67
BEN. 2	1454,94
CALTA. 1	2189,43
CALTA. 2	2131,32
COR. 1	1795,24
COR. 2	1843,44

Fonte: Próprio autor.

Tabela 4 - Parâmetros estimados para o modelo Ghose e Tyagi (1979)

	K_s (g.L ⁻¹)	K_i (g.L ⁻¹)	P_{max} (g.L ⁻¹)
ALV. 1	232,17	14,90	650,11
ALV. 2	323,51	16,86	$9,27 \times 10^{12}$
BEN. 1	462,90	11,10	$1,28 \times 10^{14}$
BEN. 2	505,50	11,01	$7,02 \times 10^{14}$
CALTA. 1	934,88	9,98	2679,01
CALTA. 2	325,48	11,08	122,56
COR. 1	585,10	10,30	$7,19 \times 10^{14}$
COR. 2	632,60	12,70	$1,71 \times 10^{15}$

Fonte: Próprio autor.

Tabela 5 - Parâmetros estimados para o modelo Levenspiel (1980)

	K_s (g.L ⁻¹)	P_{max} (g.L ⁻¹)	n
ALV. 1	1022,07	6411,31	0
ALV. 2	1026,34	7055,30	0
BEN. 1	1419,67	20326,75	0
BEN. 2	1454,94	6928,37	0
CALTA. 1	2189,43	11770,08	0
CALTA. 2	2131,32	72637,45	0
COR. 1	1795,24	429,59	0
COR. 2	1843,44	122,73	0

Fonte: Próprio autor.

Tabela 6 - Parâmetros estimados para o modelo Jin et al. (1981)

	K_s (g.L ⁻¹)	K_1 (L/g ⁻¹)	K_2 (L/g ⁻¹)
ALV. 1	61,06	0,0142	0,0139
ALV. 2	163,35	0,0059	0,0112
BEN. 1	387,22	0,0000	0,0108
BEN. 2	420,42	0,0000	0,0105
CALTA. 1	349,23	0,0108	0,0120
CALTA. 2	92,16	0,0243	0,0138
COR. 1	481,99	0,0000	0,0103
COR. 2	522,08	0,0000	0,0088

Fonte: Próprio autor.

Tabela 7 - Parâmetros estimados para o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983)

	K_s (g.L ⁻¹)	P_{max} (g.L ⁻¹)	n	X_{max} (g.L ⁻¹)	m
ALV. 1	1022,07	704,92	0	118,96	0
ALV. 2	1026,34	25671,87	0	155,69	0
BEN. 1	1419,68	2287,74	0	342,87	0
BEN. 2	1454,94	565,57	0	50,73	0
CALTA. 1	2189,43	205,91	0	28,24	0
CALTA. 2	2131,32	139,17	0	494,53	0
COR. 1	1795,24	570,56	0	412,94	0
COR. 2	1843,44	345,92	0	43,13	0

Fonte: Próprio autor.

Tabela 8 - Parâmetros estimados para o modelo Tosetto (2002)

	K_s (g.L ⁻¹)	K_i (g.L ⁻¹)	P_{max} (g.L ⁻¹)	n
ALV. 1	230,38	14,89	378,28	0,5828
ALV. 2	323,71	16,87	390,74	0
BEN. 1	462,92	11,07	1159,17	0
BEN. 2	505,52	11,01	93,57	0
CALTA. 1	961,92	10,03	481,41	0
CALTA. 2	949,84	12,54	97,74	0
COR. 1	585,09	10,31	200,09	0
COR. 2	632,62	12,73	162,61	0

Fonte: Próprio autor.

Observa-se nas Tabelas de 3 a 8 que há uma grande diferença, para todos os parâmetros de todos os modelos, entre os valores obtidos para as diferentes empresas.

Uma análise é realizada entre as empresas ALV e BEN mostra que: considerando-se o parâmetro K_s , presente em todos os modelos, a maior diferença (cerca de 260%) entre o valor médio para as duas repetição foi para o modelo de Jin et al. (1981), cujo K_s médio para ALV foi de 112,2 g.L⁻¹ e para BEN de 403,8 g.L⁻¹. Ainda para este parâmetro, a menor diferença entre as médias foi obtida para o modelo de Monod (1949) (1024 contra 1436). Mesmo neste caso, a diferença (cerca de 30%) é significativa. Esta diferença é esperada já que diferentes empresas utilizam diferentes fontes de substrato. A causa desta alteração nos méis se deve às especificidades das condições operacionais de produção de açúcar e à diferença na cana-de-açúcar empregada (espécie e/ou local de produção).

Também pode ser constatada nas Tabelas de 3 a 8 uma variação nos valores estimados para uma mesma empresa considerando-se apenas o efeito da repetição experimental. Ainda, analisando-se o parâmetro K_s da empresa ALV e BEN, a diferença devido à réplica é maior (quase 168%) para o modelo de Jin et al. (1981), adotando-se os dados da empresa ALV. Entretanto, esta variação superior a 100% só é obtida neste caso, sendo que em algumas situações ela praticamente não ocorre.

A análise dos resultados, empregando a metodologia proposta, indica que a estimação dos parâmetros foi muito sensível a pequenas alterações nos valores medidos das concentrações dos componentes durante a fermentação. Estas alterações são causadas pelos próprios erros experimentais, inerentes às medições, ou causadas por fatores não considerados nos modelos.

O valor da constante K_s foi muito elevado em relação a outros trabalhos na literatura. O valor do parâmetro P_{\max} também foi muito elevado, em alguns casos, porém isso ocorreu devido a uma estratégia do algoritmo de otimização para anular o termo de inibição por produto. Algumas vezes o expoente desse termo é nulo o que torna indiferente o valor de P_{\max} .

Na tabela 9 está apresentado o valor da função objetivo ($f(\mathbf{p})$) dos modelos estudados para cada amostra. Para efeito de comparação o sistema de EDOs também é resolvido pelo método de *Runge-Kutta* de 4º ordem utilizando os parâmetros cinéticos apresentados por Tosetto (2002), o resultado está apresentado na Tabela 10.

Tabela 9 - Valor da função objetivo do processo em batelada utilizando os parâmetros estimados

	Monod (1949)	Ghose e Tyagi (1979)	Levenspiel (1980)	Jin et al. (1981)	Lee, Pagan e Rogers (1983)	Tosetto (2002)
ALV. 1	3644,16	101,71	3644,16	91,29	3644,16	101,70
ALV. 2	3357,32	331,68	3357,32	332,33	3357,32	331,68
BEN. 1	3423,21	559,34	3423,21	536,76	3423,21	559,34
BEN. 2	3118,75	502,67	3118,75	479,49	3118,75	502,67
CALTA. 1	1895,41	141,43	1895,41	134,87	1895,41	141,44
CALTA. 2	2424,07	500,13	2424,07	498,85	2424,07	509,15
COR. 1	3826,64	664,14	3826,64	644,01	3826,64	664,14
COR. 2	4799,50	1239,66	4799,50	1221,94	4799,50	1239,65

Fonte: Próprio autor.

Tabela 10 - Valor da função objetivo ($f(p)$) utilizando os parâmetros de Tosetto (2002)

	Ghose e Tyagi (1979)	Levenspiel (1980)	Jin et al. (1981)	Lee, Pagan e Rogers (1983)	Tosetto (2002)
ALV.1	302,36	34440,8715	402,16	4722,07	303,73
ALV.2	380,42	77772,0658	757,88	4549,33	624,27
BEN.1	1644,99	13347,3606	1427,69	4307,15	1704,42
BEN.2	775,49	12464,7253	597,62	4024,83	747,66
CALTA.1	849,06	47136,7585	296,63	2595,30	696,81
CALTA.2	1084,31	55349,9400	513,76	3829,64	889,78
COR.1	770,59	16952,1630	827,64	5194,15	863,74
COR.2	1413,76	19855,0410	1418,27	6323,99	1979,04

Fonte: Próprio autor.

Os valores apresentados para a função objetivo utilizando os parâmetros estimados nesse trabalho são, em todos os casos, inferiores àqueles obtidos ao se empregar os parâmetros reportados por Tosetto (2002). Portanto o algoritmo de otimização pode ser considerado uma ferramenta eficaz e eficiente. Ressalta-se que Tosetto (2002) não descreve o procedimento adotado para a estimação de seus parâmetros e nem qual foi o método empregado na integração do sistema de EDOs que compõe o modelo do problema.

4.1.1.2 Simulação do modelo

De posse dos parâmetros estimados a simulação do modelo foi realizada. As Figuras de 14 a 19 apresentam os resultados obtidos dos perfis de concentração de substrato, células e produto para os diferentes modelos testados neste trabalho para a amostra ALV.1, uma comparação com os dados experimentais também é realizada. Os resultados das simulações para as outras amostras estão apresentados no Apêndice A.

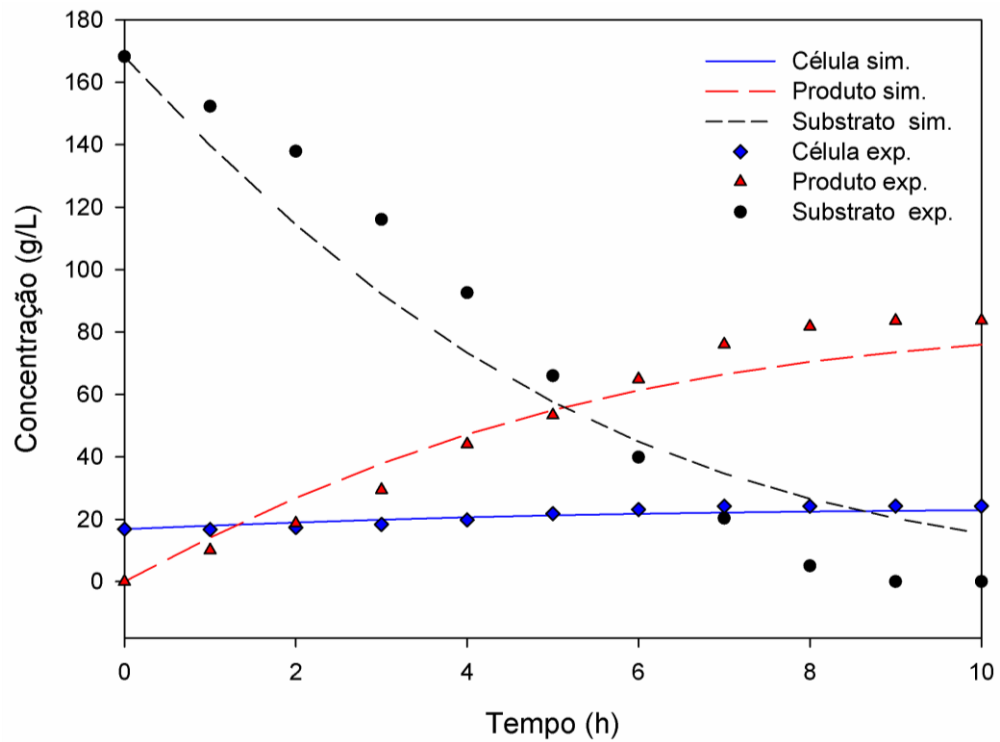


Figura 14: Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Monod (1949)
Fonte: Próprio autor.

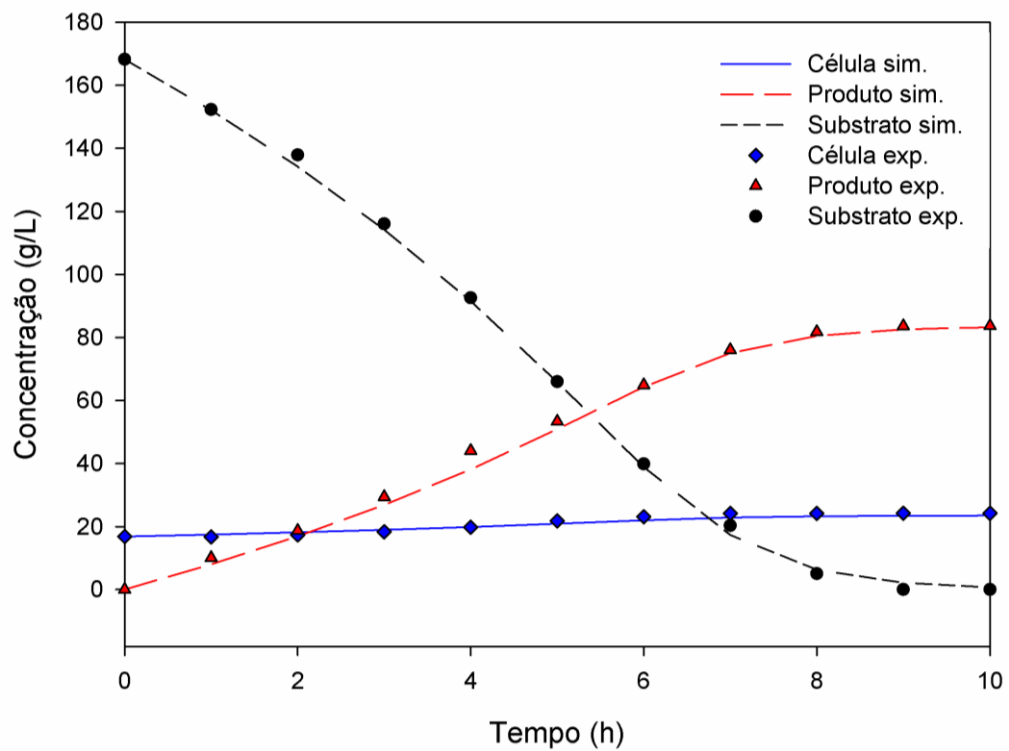


Figura 15 – Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Ghose e Tyagi (1979)
Fonte: Próprio autor.

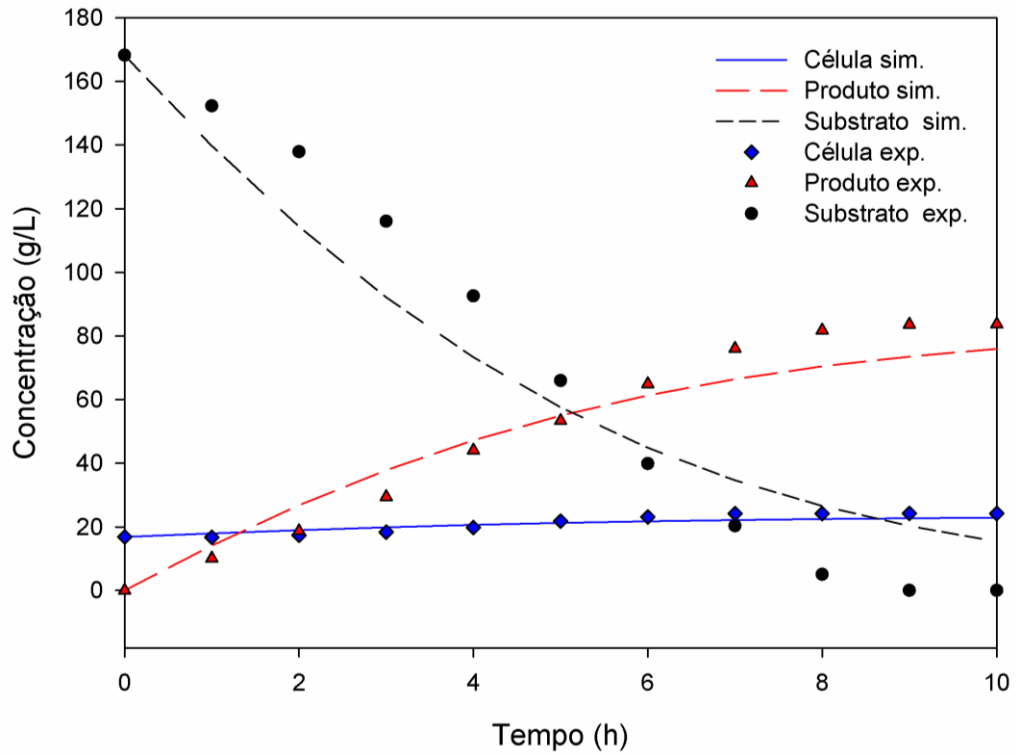


Figura 16 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Levenspiel (1980)
Fonte: Próprio autor.

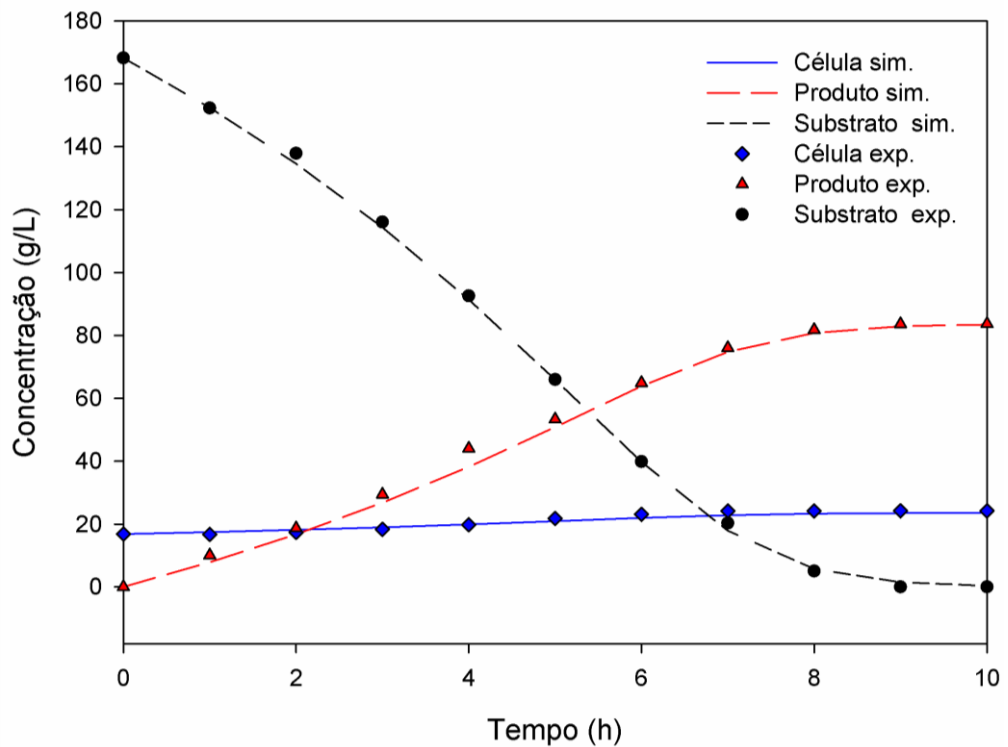


Figura 17 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Jin et al. (1981)
Fonte: Próprio autor.

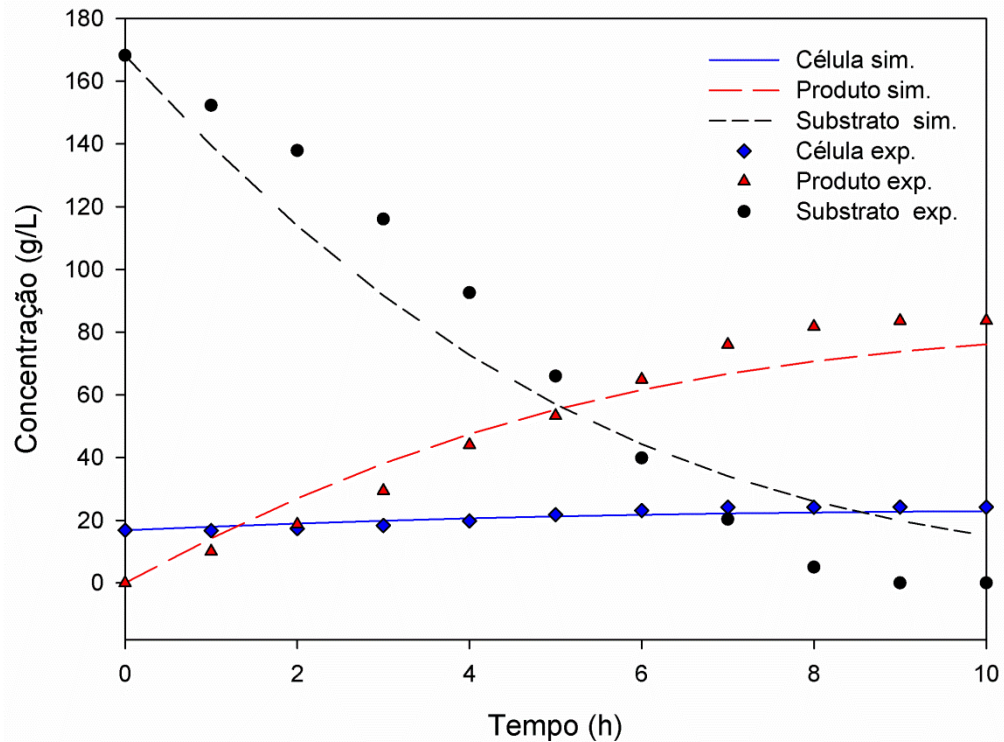


Figura 18 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983)
Fonte: Próprio autor.

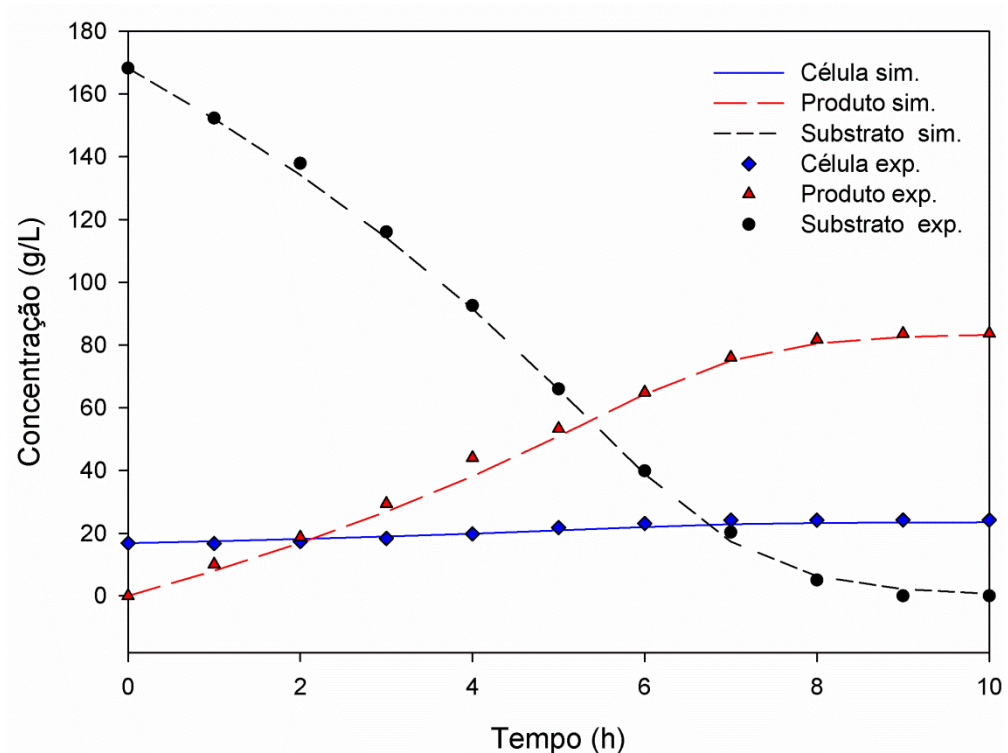


Figura 19 - Simulação do processo em batelada utilizando o modelo de Tosetto (2002)
Fonte: Próprio autor.

Os modelos de Ghose e Tyagi (1979), Jin et al. (1981) e Tosetto (2002), ilustrados nas Figuras 15, 17 e 19 respectivamente, são os que mais se aproximam

dos dados experimentais. Esses modelos levam em consideração a inibição por produto e substrato.

Os modelos de Lee, Pagan e Rogers (1983) e Levenspiel (1980) consideram a inibição por produto. Entretanto esses modelos apresentaram um alto valor da função objetivo e, portanto um pior desempenho na predição das concentrações dos componentes. Isso ocorre, pois no processo de otimização os parâmetro n e m foram iguais a zero e as equações voltaram a seguir o modelo Monod (1949).

O modelo Monod (1949) não leva em consideração a inibição por produto e substrato. A concentração inicial de substrato nos experimentos foram superiores a 150 g.L^{-1} e a concentração final de etanol nos experimentos foram superiores a 70 g.L^{-1} . Esses valores se encontram dentro da faixa de inibição, conforme explicado no tópico 2.2.2.1. Portanto justifica-se o não ajuste da curva.

Logo, com a metodologia adotada, neste estudo é possível afirmar que os modelos de Ghose e Tyagi (1979), Jin et al. (1981) e Tosetto (2002) se mostraram mais adequados para representar o processo de fermentação.

4.1.2 Estratégia 2

Na segunda estratégia o parâmetro μ_{\max} foi estimado. Essa metodologia é aplicada visando um melhor resultado dos modelos não ajustado na estratégia anterior. Nas Tabelas de 11 a 16 estão apresentados os valores dos parâmetros e da função objetivo ($f(\mathbf{p})$) para cada modelo.

Tabela 11 - Parâmetros estimados para o modelo Monod (1949)

	$\mu_{\max} (\text{h}^{-1})$	$K_s (\text{g.L}^{-1})$
ALV.1	0,0445	2,8038
ALV.2	0,0472	6,2287
BEN.1	0,0341	8,6964
BEN.2	0,0336	10,2931
CALTA.1	0,0274	22,9471
CALTA.2	0,0310	26,1959
COR.1	0,0299	10,1816
COR.2	0,0328	13,0793

Fonte: Próprio autor.

Tabela 12 - Parâmetros estimados para o modelo Ghose e Tyagi (1979)

	$\mu_{\max} (\text{h}^{-1})$	$K_s (\text{g.L}^{-1})$	$K_i (\text{g.L}^{-1})$	$P_{\max} (\text{g.L}^{-1})$
ALV.1	0,1649	71,8656	55,5139	94399,5258
ALV.2	0,4512	288,9817	18,8891	144792,0866
BEN.1	1,5757	1475,8023	3,3447	2633,9728
BEN.2	1,4758	1516,4553	3,5629	3586,3726
CALTA.1	0,0859	136,8526	80,0137	174632,6577
CALTA.2	0,0644	90,1735	171,8491	15601,6876
COR.1	1,8818	2277,1685	2,6241	159964,6455
COR.2	1,6080	2100,6467	3,7845	15063,7034

Fonte: Próprio autor.

Tabela 13 - Parâmetros estimados para o modelo Levenspiel (1980)

	$\mu_{\max} (\text{h}^{-1})$	$K_s (\text{g.L}^{-1})$	$P_{\max} (\text{g.L}^{-1})$	n
ALV.1	0,0445	2,8038	315,4318	0,0000
ALV.2	0,0471	6,2287	1008,0245	0,0000
BEN.1	0,0341	8,6964	1709,2639	0,0000
BEN.2	0,0336	10,2931	229,2921	0,0000
CALTA.1	0,0274	22,9471	370,4539	0,0000
CALTA.2	0,0310	26,1959	636,6340	0,0000
COR.1	0,0299	10,1816	435,9152	0,0000
COR.2	0,0328	13,0793	114,1604	0,0000

Fonte: Próprio autor.

Tabela 14 - Parâmetros estimados para o modelo Jin et al. (1981)

	$\mu_{\max} (\text{h}^{-1})$	$K_s (\text{g.L}^{-1})$	$K_1 (\text{L.g}^{-1})$	$K_2 (\text{L.g}^{-1})$
ALV.1	0,1544	61,0599	0,0001	0,0069
ALV.2	0,3027	163,3465	0,0001	0,0083
BEN.1	0,8621	548,5683	0,0027	0,0125
BEN.2	0,8625	525,5692	0,0044	0,0128
CALTA.1	0,5578	349,2229	0,0122	0,0126
CALTA.2	0,1857	92,1578	0,0121	0,0086
COR.1	0,9808	941,7983	0,0002	0,0111
COR.2	0,9817	821,3153	0,0025	0,0105

Fonte: Próprio autor.

Tabela 15 - Parâmetros estimados para o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983)

	$\mu_{\max} (h^{-1})$	$K_s (g.L^{-1})$	$P_{\max} (g.L^{-1})$	n	$X_{\max} (g.L^{-1})$	m
ALV.1	0,0445	2,8038	5363,3894	0,0000	1164,5175	0,0000
ALV.2	0,0471	6,2287	3022,8269	0,0000	119,2591	0,0000
BEN.1	0,0341	8,6964	1535,2680	0,0000	414,0801	0,0000
BEN.2	0,0336	10,2931	5117,9331	0,0000	154,0238	0,0000
CALTA.1	0,0274	22,9471	1735,8524	0,0000	195,6063	0,0000
CALTA 2	0,0310	26,1959	1405,6246	0,0000	1967,2138	0,0000
COR.1	0,0299	10,1816	749,8665	0,0000	1241,2312	0,0000
COR.2	0,0328	13,0793	726,9574	0,0000	461,5371	0,0000

Fonte: Próprio autor.

Tabela 16 - Parâmetros estimados para o modelo Tossotto (2002)

	$\mu_{\max} (h^{-1})$	$K_s (g.L^{-1})$	$K_i (g.L^{-1})$	$P_{\max} (g.L^{-1})$	n
ALV.1	0,1649	71,8656	55,5139	1386,6354	0,0000
ALV.2	0,4512	288,9817	18,8891	651,5522	0,0000
BEN.1	3,5682	3479,0858	1,4635	459,7522	0,0000
BEN.2	1,1404	1195,2361	4,6341	95,8432	0,0000
CALTA.1	0,0859	136,8242	80,0891	242,2693	0,0000
CALTA 2	0,0832	89,7941	102,7204	145,1252	0,3644
COR.1	3,2193	3921,4645	1,5244	2232,5221	1,2224
COR.2	2,5117	3326,5446	2,4018	2420,1577	0,0231

Fonte: Próprio autor.

Analisando os valores dos parâmetros nas tabelas observa-se que o valor do parâmetro μ_{\max} foi diferente para cada conjunto de dados simulado. Nos modelos Ghose e Tyagi (1979), Lee Lee, Pagan e Rogers (1983) e Levenspiel (1980) a influência da concentração máxima de etanol continuou sendo desprezível, com $n=0$ ou com o valor de P_{\max} muito elevado de forma que o termo de inibição torna-se desprezível. Nas tabelas 17 e 18 está apresentado uma comparação do valor da função objetivo para a estratégia 1 e 2.

Tabela 17: Comparação do valor da função objetivo para a estratégia 1 e 2

	Monod (1949)		Ghose e Tyagi (1979)		Levenspiel (1980)	
	Estratégia 1	Estratégia 2	Estratégia 1	Estratégia 2	Estratégia 1	Estratégia 2
ALV. 1	3644,16	213,37	101,71	97,39	3644,16	213,37
ALV. 2	3357,32	445,89	331,68	331,66	3357,32	445,88
BEN. 1	3423,21	728,79	559,34	558,35	3423,21	728,79
BEN. 2	3118,75	610,55	502,67	502,77	3118,75	610,54
CALTA. 1	1895,41	168,91	141,43	137,78	1895,41	168,91
CALTA. 2	2424,07	519,34	500,13	498,28	2424,07	519,34
COR. 1	3826,64	913,99	664,14	659,49	3826,64	913,99
COR. 2	4799,50	1497,3	1239,66	1235,20	4799,50	1497,39

Fonte: Próprio autor.

Tabela 18: Comparação do valor da função objetivo para a estratégia 1 e 2

	Jin et al. (1981)		Lee, Pagan e Rogers (1983)		Tosetto (2002)	
	Estratégia 1	Estratégia 2	Estratégia 1	Estratégia 2	Estratégia 1	Estratégia 2
ALV. 1	91,29	91,29	3644,16	213,36	101,70	97,38
ALV. 2	332,33	332,33	3357,32	445,88	331,68	331,66
BEN. 1	536,76	535,65	3423,21	728,79	559,34	556,16
BEN. 2	479,49	478,89	3118,75	610,55	502,67	501,92
CALTA. 1	134,87	134,87	1895,41	168,91	141,44	137,77
CALTA. 2	498,85	498,85	2424,07	519,34	509,15	498,19
COR. 1	644,01	641,73	3826,64	913,99	664,14	658,72
COR. 2	1221,94	1219,94	4799,50	1497,39	1239,65	1234,06

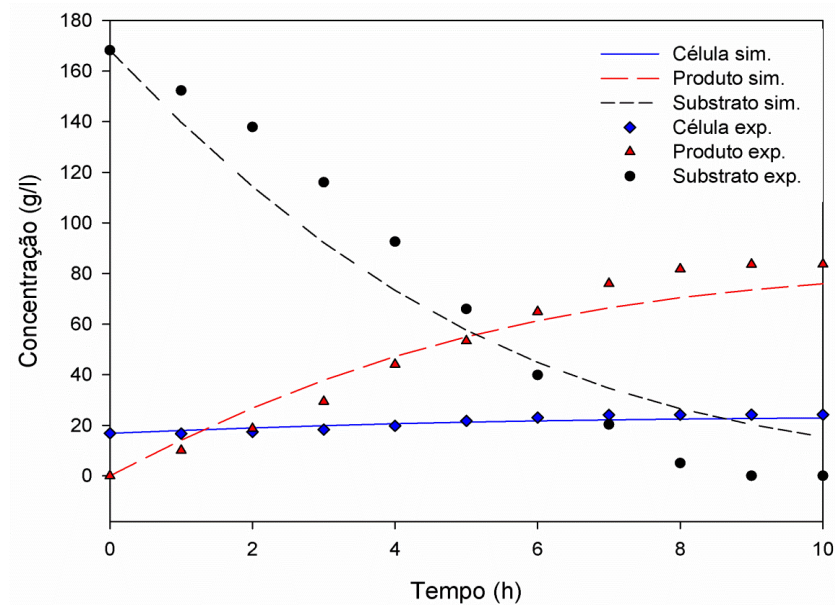
Fonte: Próprio autor.

Para os modelo Ghose e Tyagi (1979), Jin et al. (1980) e Tosetto (2002) não houve variação significativa no valor da função objetivo em relação a estratégia 1, mesmo o valor de μ_{\max} sendo diferente de 0,5.

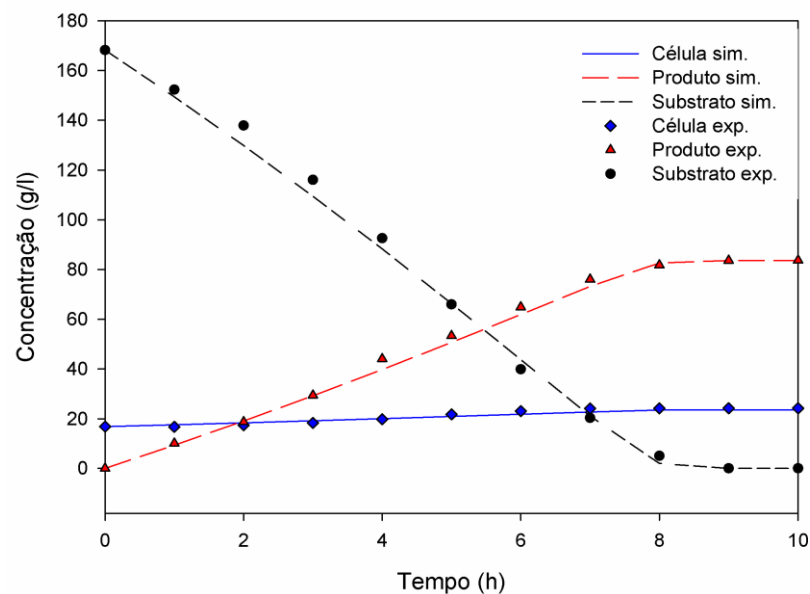
O valor de $f(\mathbf{p})$ para os modelos Monod (1949), Lee, Pagan e Rogers (1983) e Levenspiel (1980) foi inferior ao aplicado na metodologia anterior. Na amostra AVL.1 utilizando o modelo Levenspiel (1980), por exemplo, o valor da função objetivo é aproximadamente 94% menor ao valor da metodologia anterior. Porém ocorreu o mesmo efeito da metodologia anterior, os dois modelos anulam os parâmetros n e m e retornam ao modelo Monod (1949).

A Figura 20 apresenta uma comparação da simulação do modelo Monod (1949) da amostra AVL.1 para as duas estratégias. Observa-se que na estratégia 2 o

modelo apresenta uma eficiência superior em representar os dados experimentais. Os resultados das simulações para as outras amostras da estratégia 2 estão apresentados no Apêndice B.



(a)



(b)

Figura 20 - Comparação utilizando o modelo Monod (1949) para a amostra ALV.1 (a) Estratégia 1 e (b) Estratégia 2

Fonte: Próprio autor.

Portanto há uma melhoria significativa no ajuste da curva aos dados experimentais com a nova estratégia adotada, justificando assim a importância da estimação do parâmetro μ_{\max} .

4.2 PROCESSO CONTÍNUO COM MÚLTIPLOS ESTÁGIOS EM SÉRIE

4.2.1 Determinação da concentração dos componentes

4.2.1.1 Concentração de substrato

A concentração de substrato diminuiu a cada reator, como esperado. Observa-se na Figura 21 que há um elevado consumo de substrato já no primeiro reator, nos outros reatores o consumo foi menos acentuado. Em alguns momentos a análise não foi realizada, por motivo de manutenção.

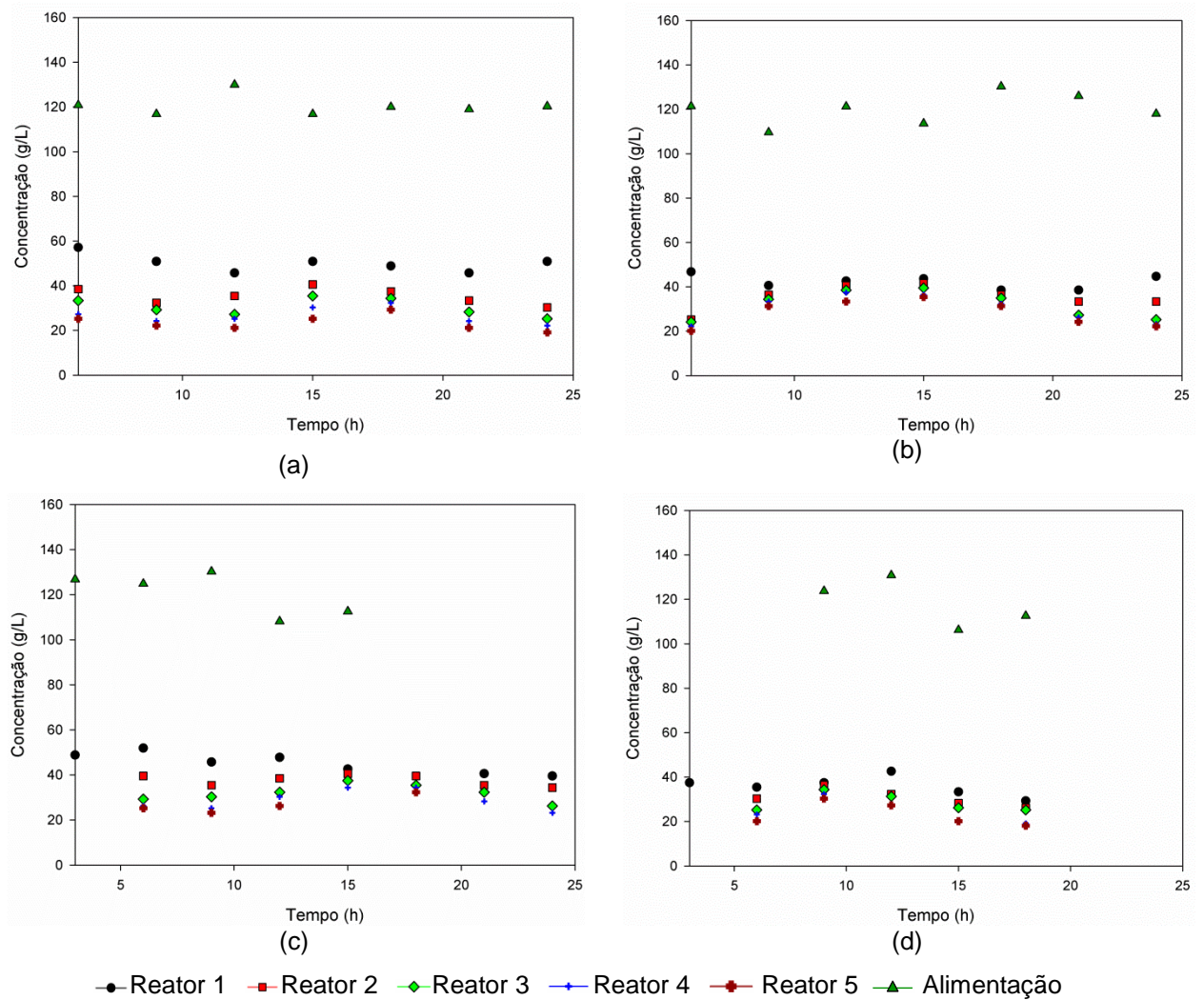


Figura 21 - Concentração de substrato dia (a) 23, (b) 24, (c) 25 e (d) 26

Fonte: Próprio autor.

A concentração de substrato no reator não foi constante, mesmo se tratando de um sistema contínuo o sistema não opera no estado estacionário. Observa-se na Figura 21 que o valor da concentração de substrato na alimentação do reator varia, sendo assim justificado o comportamento oscilatório em todos os reatores.

É normal uma variação na composição do caldo, pois a composição cana-de-açúcar pode variar dependendo da variedade da cana, do solo onde foi plantada, do período de colheita, do método de colheita (manual ou mecânico), a contaminação da carga microbiana ou mesmo das condições climáticas durante o crescimento (ANDRIETTA; ANDRIETTA; STUPIELLO, 2011).

4.2.1.2 Concentração de células

A concentração de células também não obteve um comportamento estacionário durante o tempo de acompanhamento, devido a uma oscilação na alimentação do primeiro reator (Figura 22). De acordo com os modelos na literatura e a revisão bibliográfica realizada esperava-se um comportamento crescente ao longo dos reatores, mas isso não ocorreu.

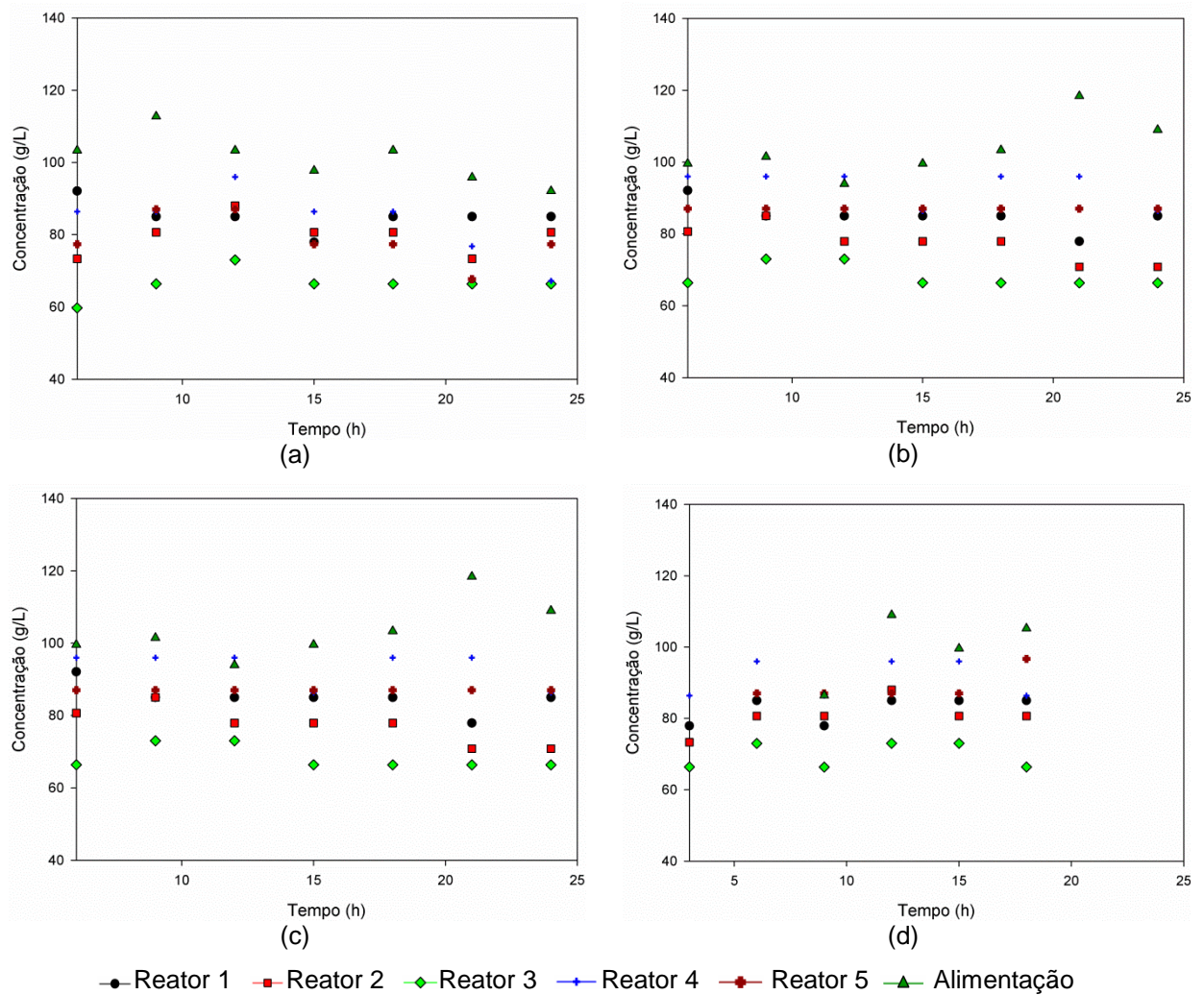


Figura 22 - Concentração de células no dia (a) 23, (b) 24, (c) 25 e (d) 26.

Fonte: Próprio autor.

4.2.1.3 Concentração de etanol

A concentração de etanol variou pouco na alimentação e na saída do processo (reator 5), ilustrado na Figura 23, mesmo ocorrendo a variação de substrato na alimentação do processo.

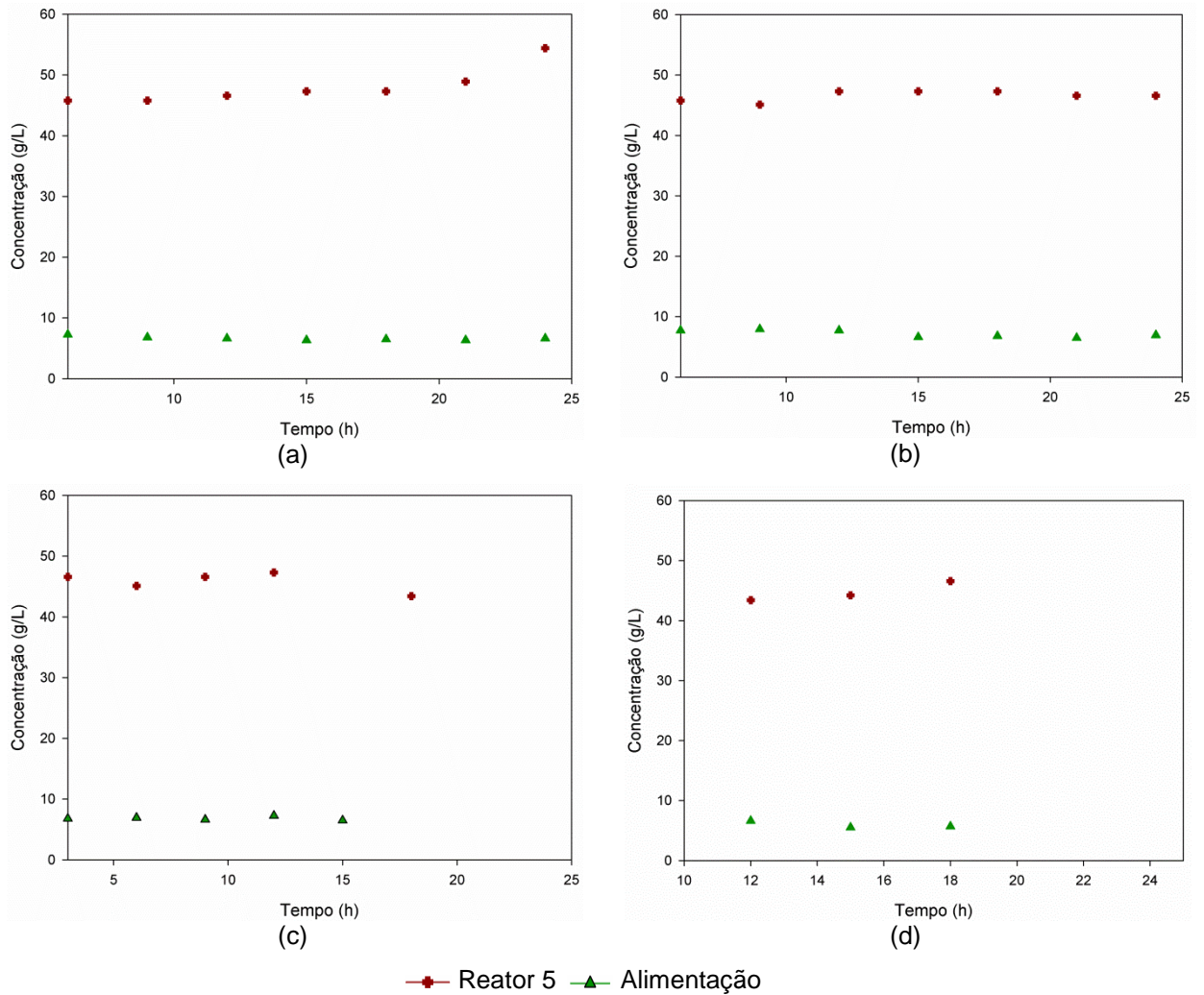


Figura 23 - Concentração de etanol dia (a) 23, (b) 24, (c) 25 e (d) 26
Fonte: Próprio autor.

4.2.2 Estimação dos parâmetros cinéticos

Para a estimação foram utilizados os valores das análises das primeiras 54 horas, após esse horário houve momentos em que as análises não foram realizadas. Na Tabela 19 está apresentado o resultado da estimação para o processo contínuo.

Tabela 19 - Resultado da estimação dos parâmetros para o processo contínuo

	Modelo				
	Monod (1949)	Andrew (1968)	Levenspiel (1980)	Ghose e Tyagi (1979)	Toseto (2002)
μ_{\max} (h^{-1})	0,28	0,19	1,09	0,75	1,08
K_s (g.L^{-1})	4830,61	3312,61	1156,86	2022,92	1231,83
K_i (g.L^{-1})	-	96,64	-	25,87	17,56
P_{\max} (g.L^{-1})	-	-	53,16	49,42	51,57
n	-	-	1,88	-	1,65
$f(\mathbf{p})$	11679,11	11846,91	4354,71	4559,51	4556,04

Fonte: Próprio autor.

Observa-se na Tabela 19 que o valor dos parâmetros em comum entre os modelos foram diferentes para cada modelo cinético, mesmo se tratando do mesmo conjunto de dados experimentais. Diferentemente do processo em batelada o efeito do termo que apresenta o parâmetro P_{\max} não foi desprezado. No processo em batelada o termo foi anulado ora com o valor de P_{\max} muito elevado ora com $n=0$.

Analisando o valor da função objetivo ($f(\mathbf{p})$), observa-se que os modelos Monod (1949) e Andrew (1968) apresentaram um valor de $f(\mathbf{p})$ muito elevado quando comparado aos outros modelos. Os outros modelos, que apresentam inibição por produto, obtiveram o valor da função objetivo próximos.

Nas Figuras 24 a 28 estão apresentados os resultados das simulações dos modelos com os parâmetros estimados.

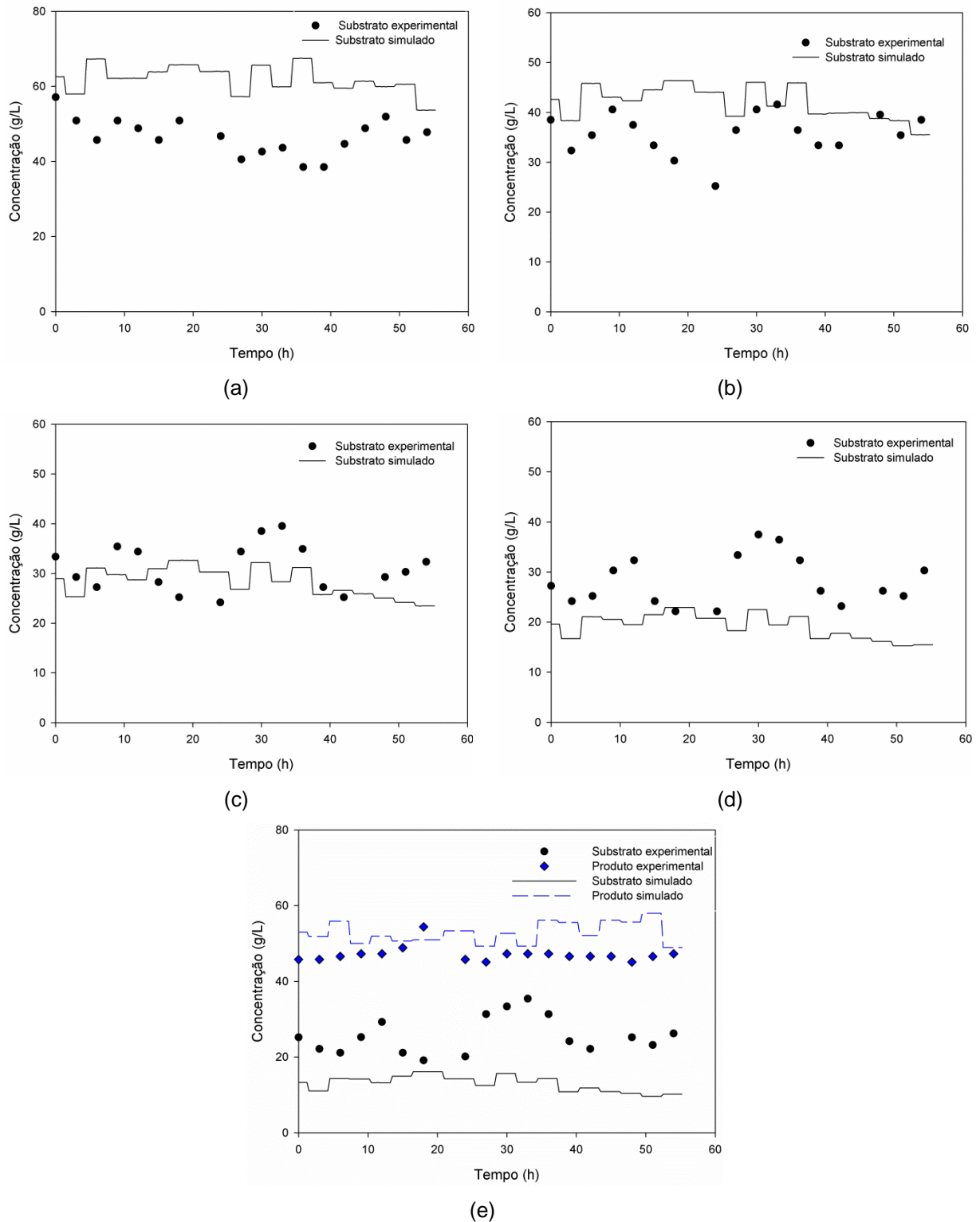
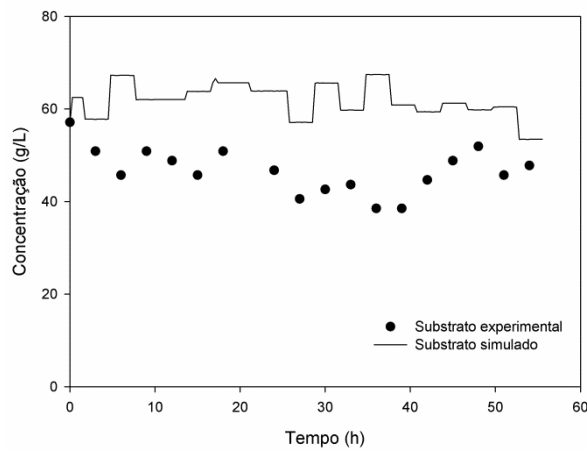


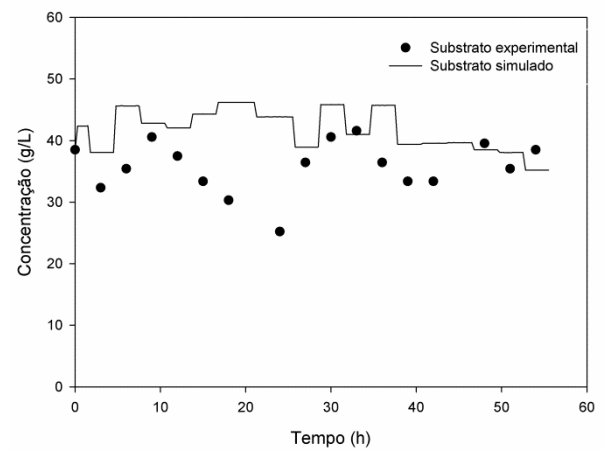
Figura 24 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Monod (1949).

(a) reator 1 (b) reator 2 (c) reator 3 (d) reator 4 e (e) reator 5

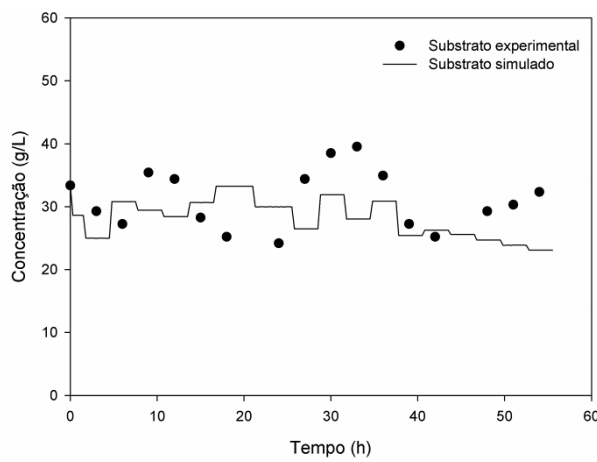
Fonte: Próprio autor.



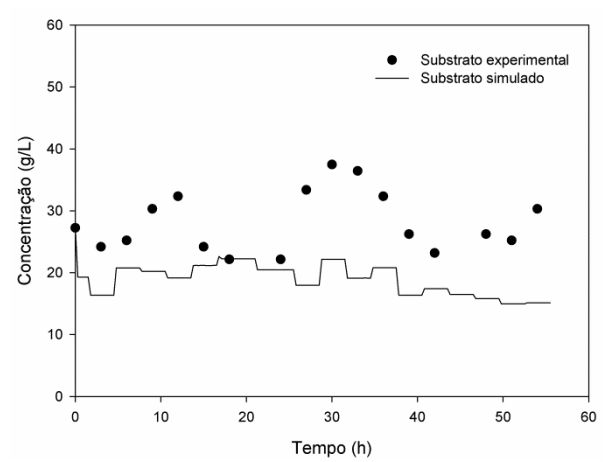
(a)



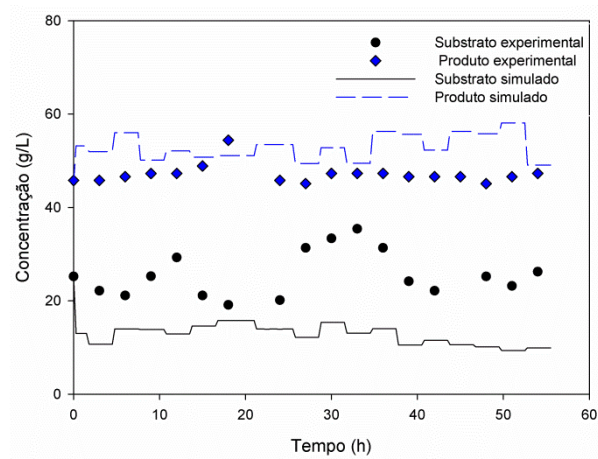
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 25 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Andrew (1968)
 (a) reator 1 (b) reator 2 (c) reator 3 (d) reator 4 e (e) reator 5
 Fonte: Próprio autor.

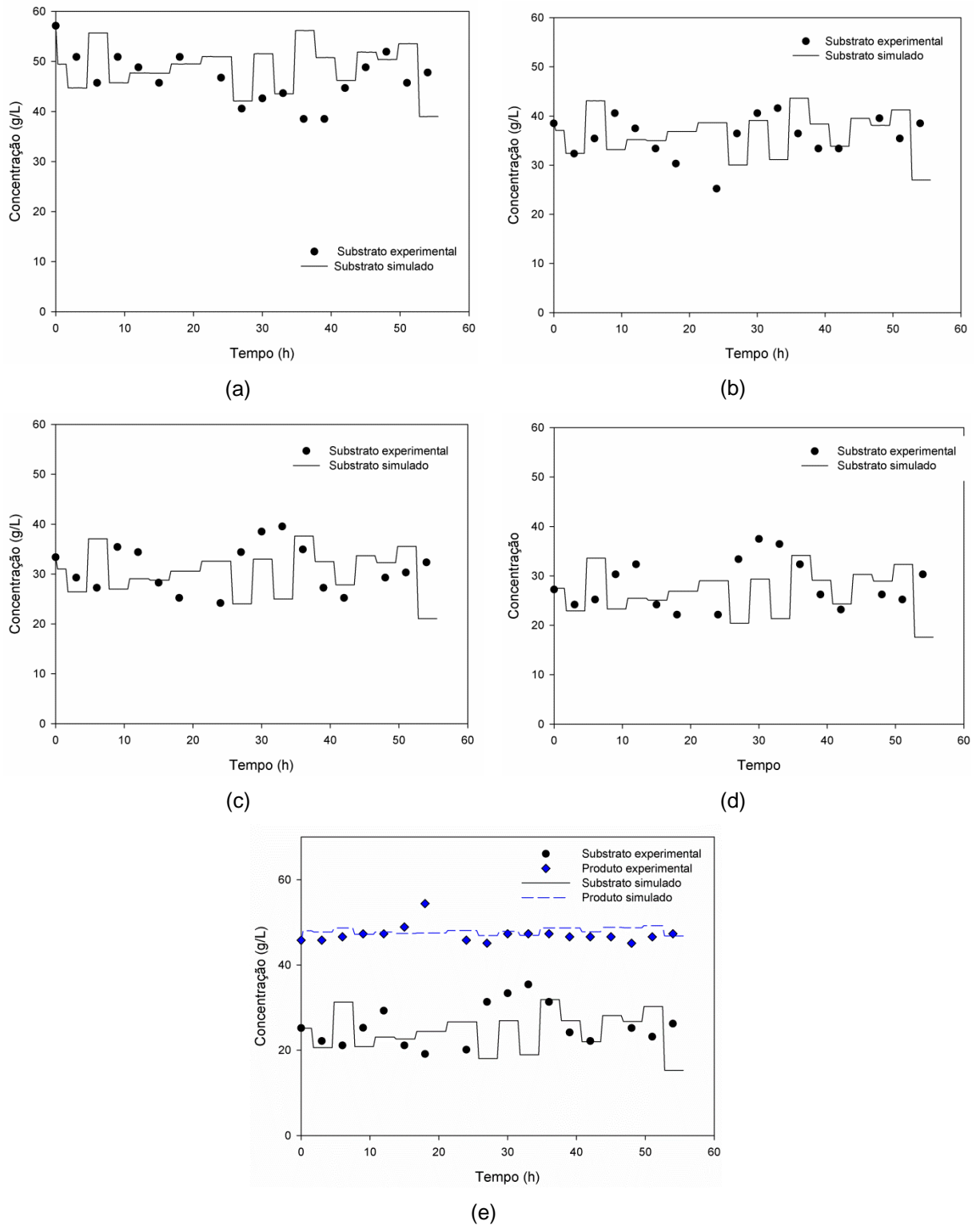


Figura 26 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Levenspiel (1980)

(a) reator 1 (b) reator 2 (c) reator 3 (d) reator 4 e (e) reator 5

Fonte: Próprio autor.

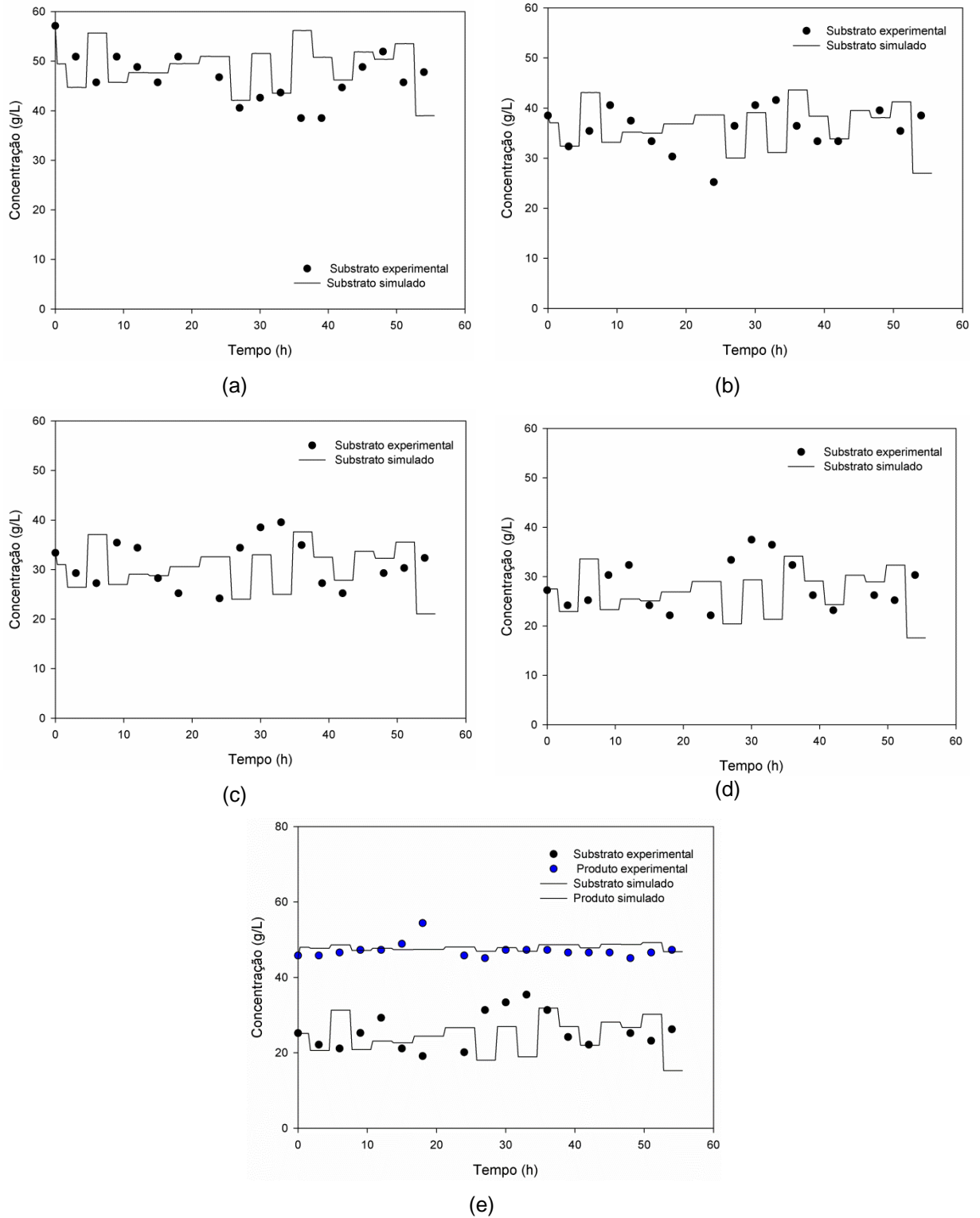


Figura 27 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Ghose e Tyagi (1979)
 (a) reator 1 (b) reator 2 (c) reator 3 (d) reator 4 e (e) reator 5
 Fonte: Próprio autor.

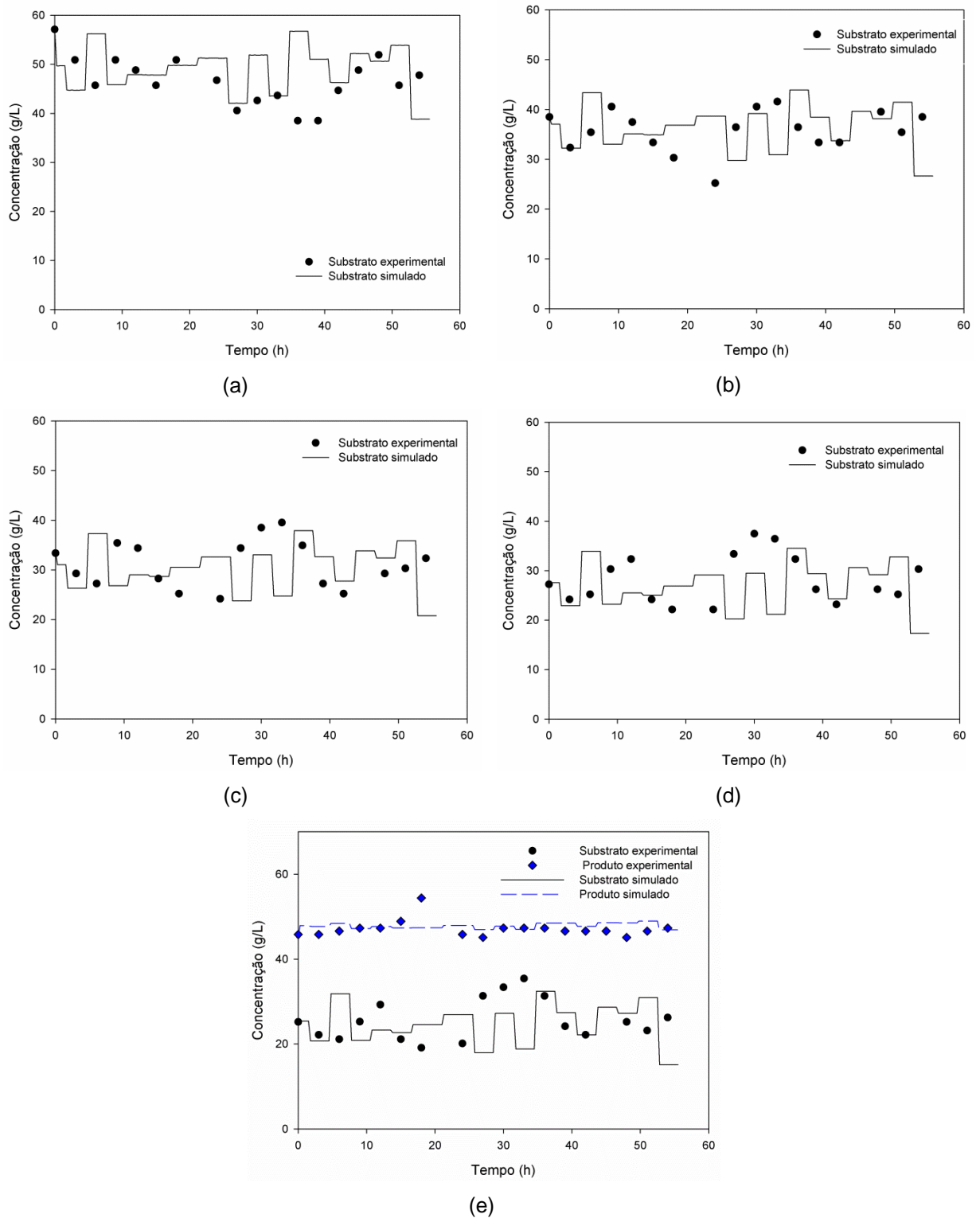


Figura 28 - Simulação do processo contínuo utilizando o modelo Tasetto (2002)

(a) reator 1 (b) reator 2 (c) reator 3 (d) reator 4 e (e) reator 5

Fonte: Próprio autor.

Como explicado anteriormente, nos dados de entrada do modelo há variação da concentração dos componentes na alimentação a cada três horas. Observa-se

nas figuras que o processo segue em estado estacionário dentro do intervalo onde a concentração da alimentação é fixa. Outro ponto interessante é que apesar dos parâmetros serem diferentes para cada modelo os modelos Levenspiel (1980), Ghose e Tyagi (1979) e Tosetto (2002) tiveram o comportamento cinético muito semelhante.

Com as figuras apresentadas confirma-se que os modelos que apresentam inibição por produto (Levenspiel (1980), Ghose e Tyagi (1979) e Tosetto (2002)) apresentam um desempenho muito superior em representar os dados industriais quando comparados aos modelo sem inibição (Monod (1949) e Andrew (1968)).

Sempre que se empregam dados industriais reais a representação fiel do sistema não é trivial, vários fatores podem influenciar no resultado. No caso desse trabalho alguns fatores que podem ter influenciado no resultado são: houve um intervalo muito grande entre as medidas na alimentação do processo (3 horas), não foi utilizada a concentração de produto e células na função objetivo, como não há nenhum instrumento para medir a vazão de alimentação no processo foi considerado a vazão e volume constante na construção do modelo, entre outros. Apesar da influência desses fatores, nesse trabalho foi possível obter três modelos que representam satisfatoriamente os dados industriais.

5 CONCLUSÕES

A revisão bibliográfica realizada neste trabalho foi essencial para uma melhor compreensão do processo de produção de etanol, principalmente as características do processo de fermentação. Há na literatura diversos modelos que representam a cinética fermentativa, cada modelo possui suas características específicas. Alguns consideram inibição por produto, substrato ou células, em outros nenhum tipo de inibição é considerado.

No processo em batelada a estimação dos parâmetros foi sensível a pequenas alterações nos dados experimentais. Desvios nas medidas experimentais ou oscilações no processo podem influenciar nos valores dos parâmetros obtidos.

A metodologia adotada na construção do modelo e estimação dos parâmetros foi satisfatória, sendo que os modelos Ghose e Tyagi (1979), Jin et al. (1981) e Tosetto (2002) obtiveram um melhor desempenho para representar o comportamento da concentração dos componentes.

Para os modelos Monod (1949), Lee, Pagan e Rogers (1983) e Levenspiel (1980) houve uma melhora significativa do modelo quando o parâmetro μ_{\max} foi estimado. Portanto, a estimação do parâmetro μ_{\max} é importante para um melhor desempenho do modelo.

No processo contínuo real estudado, os modelos que consideraram a inibição por produto na cinética fermentativa tiveram um melhor desempenho (Levenspiel (1980), Ghose e Tyagi (1979) e Tosetto (2002)) quando comparados aos modelos sem inibição.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALCÁZAR, L. A.; ANCHEYTA, J. Sensitivity analysis based methodology to estimate the best set of parameters for heterogeneous kinetic models. **Chemical Engineering Journal**, v. 128, n. 2, p. 85–93, 2007.

AIBA, S.; SHODA, M.; NAGATANI, M. Kinetics of product inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, n. 6, p. 845-864, 1968

AMORIM, H. V.; LOPES, L. M.; OLIVEIRA, J. V. C.; BUCKERIDGE, M. S.; GOLDMAN, G. M. Scientific challenges of bioethanol production in Brazil. **Applied Microbiology Biotechnology**, v. 91, p. 1267–1275, 2011.

ANDRADE, R. R.; RIVERA, E. C.; ATALA, D. I. P.; MACIEL FILHO, R.; MAUGERI FILHO, F.; COSTA, A. C. Study of kinetic parameters in a mechanistic model for bioethanol production through a screening technique and optimization. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 32, n. 5, p. 673-680, 2009.

ANDREWS, J.F. A mathematical model for the continuous culture of microorganisms utilizing inhibitory substrates. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 10, p. 707-723, 1968.

ANDRIETTA, S. R.; GAMBARO, V.; FIORIM, F.; FABRO, J. L.; PALMER JÚNIOR, C. S.; MAUGERI, F. Fermentação contínua - projeto, controle e aspectos operacionais. **STAB**, v. 12, n.5, p. 26-30, 1994.

ANDRIETTA, M. G. S.; ANDRIETTA, S. R.; STUPIELLO, E. N. A. Bioethanol – What Has Brazil Learned About Yeasts Inhabiting the Ethanol Production Processes from Sugar Cane? In: BERNARDES, M. A. S. (ed.) **Biofuel Production-Recent Developments and Prospects**. 1 ed. Croatia: Intech, 2011. cap.4. p. 67-84.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Resolução Nº 7, de 9 de fevereiro de 2011. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília: 10 fev. 2011. Seção 1, p. 93-96.

_____. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2001, Rio de Janeiro, 2001.

_____. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2001, Rio de Janeiro, 2004.

_____. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2014, Rio de Janeiro, 2007.

_____. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2014, Rio de Janeiro, 2011.

_____. Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2014, Rio de Janeiro, 2014.

ATALA, D. I. P.; COSTA, A. C.; MACIEL, R.; MAUGERI, F. Kinetics of Ethanol Fermentation with High Biomass Concentration Considering the Effect of Temperature. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 91-93, p. 353-365, 2001.

BAEYENS, J.; KANG, Q; APPELS, L; DEWIL, R; LV, Y; TAN, T. Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 47, p. 60-88, 2015.

BAI, F. W.; ANDERSON, W. A.; MOO-YOUNG, M. Ethanol fermentation technologies from sugar and starch feedstocks. **Biotechnology Advances** , v. 26 , p. 89–105, 2008.

BARRETO, T. V.; COELHO, A. C. D. Destilação. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e Etanol**. 2. ed. Viçosa: Ed. Folha Federal de Viçosa, 2012. cap. 17. p. 489-513.

BASSO, L. C.; BASSO, T. O.; ROCHA, S. N. Ethanol production in Brazil: The industrial process and Its impact on yeast fermentation. In: BERNARDES, M. A. S. (ed.) **.Biofuel Production-Recent Developments and Prospects**. 1 ed. Croatia: Intech, 2011. cap.5. p. 85-100.

BELGIORNO, V. G. FEO, G. D; ROCCA, C. D.; NAPOLI, R. M. A. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, v. 23, n. 1, p. 1-15, 2003.

BIROL, G.; DORUKER, P.; KARDAR, B; ONSAN, Z. I; ULGEN, K. Mathematical description of ethanol fermentation by immobilised *Saccharomyces cerevisiae*. **Process Biochemistry**, v. 33, n. 7, p. 763-771, 1998.

BNDES; CGEE. **Bioetanol de cana-de-açúcar: energia para o desenvolvimento sustentável**. 1. ed. Rio de Janeiro, 2008.

BONOMI, A.; SCHMIDELL, W. Modelagem matemática e simulação de processos fermentativos. In: SCHIMIDEL, W., et al. (coord.). **Biotecnologia industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Ed. Edgar Bluncher, v. 2, 2001. cap. 7. p. 123-178.

BRASIL. Decreto-lei nº 19.717, de 20 de fevereiro de 1931. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília: 13 mar. 1931. Seção 1, p. 3736.

BRASIL. Decreto-lei nº13.033, de 24 de setembro de 2014. **Diário oficial da República Federativa do Brasil**, Brasília: 25 set. 2014. Seção 1, p. 3.

BRAY, S. C.; FERREIRA, E. R.; RUAS, D. G. H. **As políticas da agroindústria canavieira e o PROÁLCOOL no Brasil**. Marília: Unesp Marília Publicações, 2000.

CARDONA, C. A.; SANCHEZ, O. J. Fuel ethanol production: Process design trends and integration opportunities. **Bioresource Technology** , v. 98, p. 2415–2457, 2007.

CARDOSO, F. **Efeito estufa**: Por que a Terra morre de calor. São Paulo: Terceiro nome, 2006.

CARVALHO, J. C. M.; SATO, S. Fermentação descontínua. In: SCHIMIDEL, W., et al.(coord.). **Biotecnologia Industrial**: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Bluncher, v. 2, 2001a. cap. 9. p. 193-204.

CARVALHO, J. C.; SATO S. Fermentação descontínua alimentada. In: SCHIMIDEL, W., et al (coord.). **Biotecnologia Industrial**: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Bluncher, vol. 2, 2001b. cap. 10. p. 205-218.

CAVALHEIRO, A.; MONTEIRO, G. Solving ethanol production problems with genetically modified yeast strains. **Brazilian Journal of Microbiology**, v.44, n. 4, p. 665-671, 2013.

CHRISTOFOLETTI, C. A.; ESCHER, J. P.; CORREIA, J. E.; MARINHO, J. F. U.; FONTANETTI, C. S. Sugarcane vinasse: Environmental implications of its use. **Waste Management**, v.33, n. 12, p. 2752–2761, 2013.

CNPEN. BNDES estima que etanol celulósico será viável em 2021. **Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais**. mar. 2015. Disponível em <cnpem.br/bndes-estima-que-etanol-celulosico-sera-viavel-em-2021>. Acesso em: abr. 2015.

CONAB. Perfil do Setor do açúcar e do álcool no Brasil. Brasília, 2008.

_____. Perfil do Setor do Açúcar e do Alcool no Brasil. Brasília, 2010.

_____. Perfil do Setor do Açúcar e do Alcool no Brasil. Brasília, 2011.

_____. Perfil do Setor do Açúcar e do Alcool no Brasil. Brasília, 2012.

_____. Perfil do Setor do Açúcar e do Alcool no Brasil. Brasília, 2013.

CRAGO, C. L.; Khanna, M.; Barton, J.; Giuliani, E.; Amaral, W. Competitiveness of Brazilian sugarcane ethanol compared to US cornethanol. **Energy Policy**, v. 38, n. 11, p. 7704-7715, 2010.

DELGADO, A. A.; CEZAR, M. A. **Elementos de tecnologia e engenharia do açúcar de cana**. Piracicaba: Zanini, 1977.

DHILLON, R. S.; WUEHLISCH, G. V. Mitigation of global warming through renewable biomass. **Biomass and Bioenergy**, v. 48, p. 75-89, 2013.

DUTTA, R. **Fundamentals of Biochemical Engineering**. Lucknow: Ane books India, 2008.

EDGAR, T. F.; HIMMELBLAU, D. M.; LASDON, L. S. **Optimization of chemical processes**. 2. ed. McGraw Hill, 2001.

EPE - Empresa de Pesquisa energética. Estudos da demanda de energia 2050. Rio de Janeiro, 2014.

FACCIOTTI, M. C. R. Fermentação Contínua. In: SCHIMIDEL, W., et al. (coord.). **Biotecnologia industrial**: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Bluncher, v. 2, 2001. cap. 12. p. 223-246.

GHOSE, T. K.; TYAGI, R. D. Rapid ethanol fermentation of cellulose hydrolysate II. Product and substrate inhibition and optimization of fermentor design. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 21, n. 8, p. 1401-1420, 1988.

GOLDEMBERG, J.; COELHO, S. T.; GUARDABASSI, P. The sustainability of ethanol production from sugarcane. **Energy Policy**, v. 36, n. 6, p. 2086-2097, 2008.

GOLDEMBERG, J.; GUARDABASSI, P. Are biofuels a feasible option?. **Energy Policy**, v. 37, n.1, p. 10–14, 2009.

GORDINHO, M. C. **Do álcool ao etanol**: trajetória única. 1. ed. São Paulo: Terceiro nome, v. 1, 2010.

HAN, K.; LEVENSPIEL, O. Extended monod kinetics for substrate, product, and cell inhibition. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 32, n. 4, p. 430-447, 1988.

HISS, H. Cinética de processos fermentativos. In: SCHIMIDEL, W., et al. (coord.). **Biotecnologia industrial**: Engenharia Bioquímica. São Paulo: Edgar Bluncher, v. 2, 2001. cap. 6. p. 93-122.

IEA. **Energy Technology Essentials**: Biofuel Production, 2007. Disponível em: <<http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/iea-energy-technology-essentials-biofuel-production.html>> Acesso: 19 Set. 2014

JIN, C. K.; CHIANG, H. L.; WANG, S. S. Steady state analysis of the enhancement in ethanol productivity of a continuous fermentation process employing a protein-phospholipid complex as a protecting agent. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 3, n. 3, p. 249-257, 1981.

JIN, H.; LIU, R.; HE, Y. Kinetics of Batch Fermentations for Ethanol Production with Immobilized *Saccharomyces cerevisiae* Growing on Sweet Sorghum Stalk Juice. **Procedia Environmental Sciences**, v. 12, p. 137-145, 2012.

LEE, K. J.; ROGERS, P. L. The fermentation kinetics of ethanol production by *Zymomonas mobilis*. **The Chemical Engineering Journal**, v. 27, n. 6, p. 31-38, 1983.

LEVENSPIEL, O. Monod equation: a revised and a generalization to product inhibition situations. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 22, n. 8, p. 1671-1687, 1980

LIMA, U. D. A.; BASSO, L. C.; AMORIM, H. V. D. Produção de etanol. In: AQUARONE, E.; BORZANI, W.; SCHMIDEL, W. (coord.). **Biotecnologia industrial**:

Processos fermentativos e enzimático. São Paulo: Edgar Blucher, v. 3, 2001. cap. 1. p. 1-43.

LUONG, J. H. T. Kinetics of ethanol inhibition in alcohol fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 27, n. 3, p. 280-285, 1985.

MACEDO, I. D. C. **Produção e uso do etanol combustível no Brasil**: respostas às questões mais freqüentes. 2. ed. São Paulo: Unica, 2007.

MAIORELLA, B.; BLANCH, H. W.; WILKE, C. R. By-product inhibition effects on ethanolic fermentation by *Saccharomyces cerevisiae*. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 25, p. 103-121, 1983.

MAPA. Anuário estatístico de agroenergia 2012. Brasília, 2013.

_____. Produção brasileira de etanol. Brasília, 2014a.

_____. Relações de instituições cadastradas no departamento de cana-de-açúcar e agroenergia. São Paulo, 2014b.

MOLINARI, H. B. C.; SILVA, A. S.; TEIXEIRA, R. S. S.; BARCELOS, C. A.; PEREIRA JR., NEI; BOM, E. P. S.; LEITÃO, V. F. Matérias-primas sacarinas e lignocelulósicas para Biorrefinarias. In: VAZ, S. (editor). **Biorrefinarias**: Cenários e Perspectivas. Brasília: Embrapa Agroenergia, 2011. cap. 3. p. 45-65.

MONOD, J. The growth of bacterial cultures. **Annual Review of Microbiology**, v. 3, p. 371-394, 1949.

MOREIRA, J. R.; GOLDEMBERG, J. The alcohol program. **Energy Policy**, v. 27, n. 4, p. 229-245, 1999.

MULCHANDANI, A.; LUONG, J. H. T. Microbial inhibition kinetics revisited. **Enzyme and Microbial Technology**, v. 11, n. 2, p. 66-73, 1989.

MUSSATTO, S. I.; DRAGONE, G.; GUIMARÃES, P. M. R.; SILVA, J. P. A.; CARNEIRO, L. M.; ROBERTO, I. C.; VICENTE, A.; DOMINGUES, L.; TEIXEIRA, J. A. Technological trends, global market, and challenges of bio-ethanol production. **Biotechnology Advances**, v. 28, n. 6, p. 817-830, 2010.

NIGAM, P. S.; SINGH, A. Production of liquid biofuels from renewable resources. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 37, n. 1, p. 52-68, 2011.

OLIVEIRA, S. C.; CASTRO, H. F.; VISCONTI, A. E. S.; GIUDICI, R. Mathematical modeling of a continuous alcoholic fermentation process in a two-stage tower reactor cascade with flocculating yeast recycle. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v. 38, n. 3, p. 469 - 479, 2014.

PAYNE, J. H. **Operações unitárias na produção de açúcar da cana**. 1. ed. São Paulo: Parma, 1989.

PHISALAPHONG, M.; SRIRATTANA, N.; TANTHAPANICHAKOON, W. Mathematical modeling to investigate temperature effect on kinetic parameters of ethanol fermentation. **Biochemical Engineering Journal**, v. 28, n. 1, p. 36-43, 2006.

PRIMAVESI, O.; ARZABE, C.; PEDRIRA, M. D. S. **Aquecimento global e mudanças climáticas: uma visão integrada tropical**. 1. ed. São Carlos: Embrapa, v. 1, 2007.

REDDY, L. V. A.; REDDY, O. V. S. Effect of fermentation conditions on yeast growth and volatile composition of wine produced from mango. **Food and Bioproducts Processing**, Kadapa, v. 89, n. 4, p. 487-491, 2011.

RFA - Falling Walls Rising. **Renewable Fuels Association Tides**, 2014. Disponível em: <www.ethanolrfa.org/pages/annual-industry-outlook>. Acesso em: 13 jan. 2015.

RICCIA, M. et al. Inhibition effects of ethanol on the kinetics of glucose metabolism by *S. cerevisiae*: NMR and modelling study. **Chemical Physics Letters**, v. 387, v. 4-6, p. 377-382, 2004.

RIVERA, E. C.; COSTA, A. C.; ATALA, D. I. P.; MAUGERI, F.; MACIEL, M. R. W.; MACIEL FILHO, R. Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature. **Process Biochemistry**, v. 41, n. 7, p. 1682-1687, 2006.

SANSONETTI, S.; HOBLEY, T.; CALABRÒ, V.; VILLADSEN, J.; SIN, G. A biochemically structured model for ethanol fermentation by *Kluyveromyces marxianus*: A batch fermentation and kinetic study. **Bioresour. Technology**, 102, n. 16, p. 7513-7520, 2011.

SCHMIDELL, W.; FACCIOTTI, M. C. Biorreatores e processos fermentativos. In: SCHMIDELL, W., et al. (coord.). **Biotecnologia industrial: Engenharia Bioquímica**. São Paulo: Edgar Bluncher, v. 2, 2001. cap. 8. p. 179-192.

SCHWAAB, M.; PINTO, J. C. **Análise de dados experimentais I: Fundamentos de estatística e estimação de parâmetros**. Rio de Janeiro: e-papers, v. 1, 2007.

SHIKIDA, P. F. A.; BACHA, C. J. C. Evolução da Agroindústria Canavieira Brasileira de 1975 a 1995. **Revista brasileira de economia**, v. 53, n. 1, p. 69-89, 1999.

SILVA, L. F.; BERNARDINO, C. D.; RÉ, D.; FURTADO, C. H. F.; AMORIM, H. V. **Métodos analíticos para o controle da produção de açúcar e álcool**. 3ª ed, Piracicaba: Fermentec, 2003.

STAUFFER, C. Aumento na gasolina deve gerar maior demanda por etanol, diz Unica. **Reuters Brasil**. 20 jan. 2015. Disponível em <br.reuters.com/article/businessNews/idBRKBN0KT1LK20150120?sp=true>. Acesso em 22 abr. 2015.

THATIPAMALA, R.; ROHANI, S.; HILL, G. A. Effects of high product and substrate inhibitions on the kinetics and biomass and product yields during ethanol batch fermentation. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 40, n. 2, p. 289-297, 1992.

TORIJA, M. J.; ROZES, N.; POBLET, M.; GUILLAMÓN, J. M.; MAS, A. Effects of fermentation temperature on the strain population of *Saccharomyces cerevisiae*. **International Journal of Food Microbiology**, Tarragona, v. 80, p. 47-53, 2003.

TOSETTO, G. M. **Influência da matéria-prima no comportamento cinético de levedura na produção de Etanol**. 2002. 95f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2002.

UNFCCC – UNITED NATIONS FRAMEWORK CONVENTION ON CLIMATE CHANGE. **United Nations Framework Convention on Climate Change**, 2012. Disponível em: <http://unfccc.int/kyoto_protocol/doha_amendment/items/7362.php>. Acesso em: 29 jan. 2015.

VASCONCELO, J. N. D. Fermentação Etanólica. In: SANTOS, F.; BORÉM, A.; CALDAS, C. **Cana-de-açúcar: Bioenergia, Açúcar e etanol**. 2. ed. Viçosa: Folha de Viçosa Ltda, 2012. cap. 16. p. 451-487.

WANG, J.; Ye, J.; Feng, E.; Xiu, Z. Modeling and parameter estimation of a nonlinear switching system in fed-batch culture with pH feedback. **Applied Mathematical Modelling**, v. 36, n. 10, p. 4887–4897, 2012.

ZHANG, Q; WU, D; LIN, Y; WANG, X; KONG, H; TANAKA, S. Substrate and Product Inhibition on Yeast Performance in Ethanol Fermentation. **Energy Fuels**, v. 29, p. 1019–1027, 2015.

ZHU, J.Y.; PAN, X.J. Woody biomass pretreatment for cellulosic ethanol production: Technology and energy consumption evaluation. **Bioresource Technology**, v. 101, n. 13, p. 4992–5002, 2010.

ANEXO A – Dados da fermentação em batelada

Tabela A.1 - Resultados da fermentação do mel da Usina ALV

ALV.1				ALV.2		
Tempo (h)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)
0	16,82	0	168,22	16,81	0	172,54
1	16,75	10,07	152,33	16,39	7,67	150,08
2	17,38	18,69	137,91	17,18	14,99	136,83
3	18,38	29,42	116,05	18,45	24,79	116,59
4	19,81	44,05	92,56	20,12	36,20	90,26
5	21,75	53,36	65,97	21,97	50,17	62,62
6	23,09	64,89	39,89	23,73	58,65	36,62
7	24,14	76,01	20,29	24,53	70,55	19,25
8	24,23	81,78	5,05	24,74	75,60	4,03
9	24,20	83,62	0	24,48	79,42	0
10	24,23	83,68	0	24,58	78,12	0

Fonte: Tosetto (2002).

Tabela A.2 - Resultados da fermentação do mel da Usina BEN

BEN.1				BEN.2		
Tempo (h)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)
0	18,08	0	162,33	18,02	0	160,88
1	17,69	9,35	153,35	17,52	8,9	148,97
2	18,76	18,49	138,88	18,56	18,11	136,28
3	20,22	28,93	110,88	20,25	29,55	117,16
4	21,89	41,09	90,57	22,19	38,20	85,84
5	23,3	52,43	64,01	23,34	47,78	64,77
6	23,83	60,27	43,89	24,05	57,57	45,45
7	24,36	69,30	29,68	24,44	61,97	31,92
8	24,58	72,57	15,86	24,86	69,48	19,51
9	24,61	70,61	4,07	24,8	74,06	7,23
10	24,19	73,22	0	24,72	76,79	0

Fonte: Tosetto (2002).

Tabela A.3 - Resultados da fermentação do mel da Usina CALTA

CALTA.1				CALTA.2		
Tempo (h)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)
0	18,22	0	172,28	17,31	0	188,38
1	16,12	9,56	152,34	16,34	15,55	163,41
2	17,84	18,69	142,56	17,11	24,33	153,90
3	18,79	26,89	116,52	18,40	33,11	135,68
4	16,69	35,29	96,55	19,08	39,70	105,92
5	20,93	45,24	74,84	20,47	52,87	88,93
6	22,03	52,20	55,42	21,72	58,82	63,65
7	22,34	58,82	40,28	22,54	66,51	45,13
8	22,68	65,03	26,57	22,37	73,10	32,37
9	22,88	67,43	15,42	22,56	76,48	19,74
10	23,30	72,92	6,9	22,72	80,87	9,44

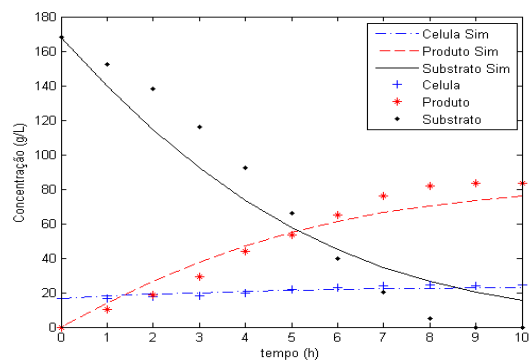
Fonte: Tosetto (2002).

Tabela A.4 - Resultados da fermentação do mel da Usina COR

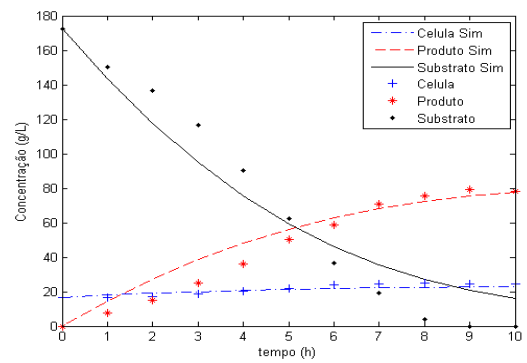
COR.1				COR.2		
Tempo (h)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)	Massa seca (g/L)	Etanol (g/L)	ART (g/L)
0	17,31	0	173,27	17,59	0	192,17
1	16,72	17,46	164,35	17,30	19,60	184,20
2	17,44	21,59	151,31	18,03	27,24	169,03
3	18,15	27,69	129,76	18,53	31,05	141,73
4	19,70	38,61	100,97	19,78	46,27	112,24
5	21,18	51,66	77,14	21,21	61,50	89,70
6	22,02	63,36	56,58	22,70	72,92	66,72
7	23,02	67,01	37,96	23,15	83,08	45,99
8	23,25	78,29	24,04	23,44	85,94	29,36
9	23,32	78,27	12,89	23,75	86,26	13,04
10	23,13	84,23	7,15	23,69	87,02	7,13

Fonte: Tosetto (2002).

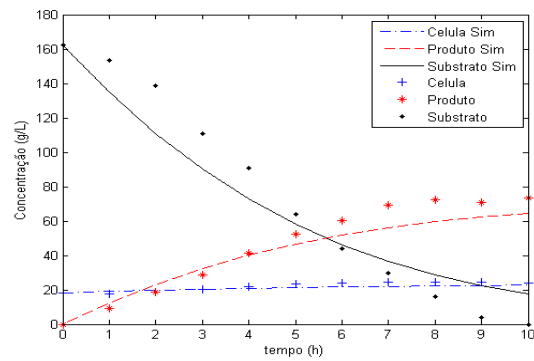
APÊNDICE A – Simulação do processo em batelada (μ_{\max} fixo)



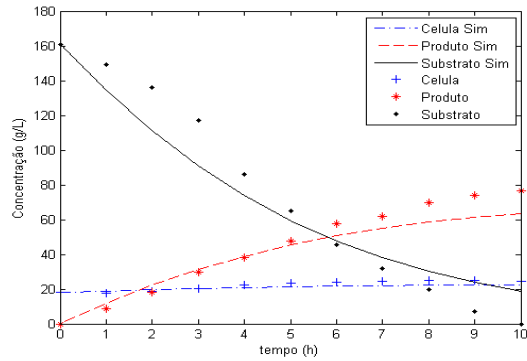
AVL1



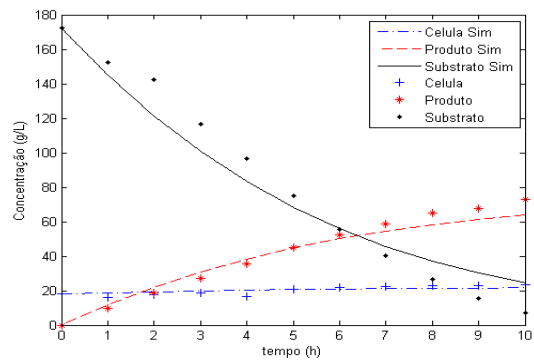
AVL 2



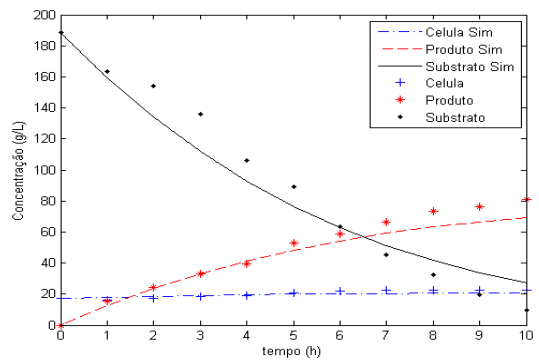
BEN 1



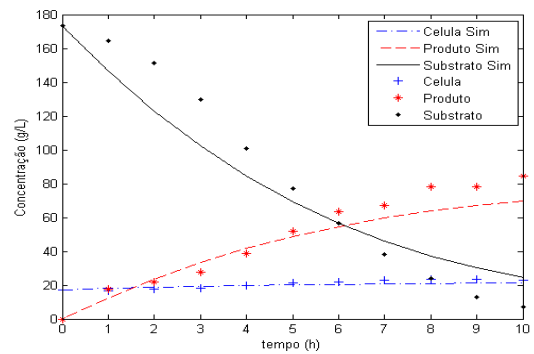
BEN 2



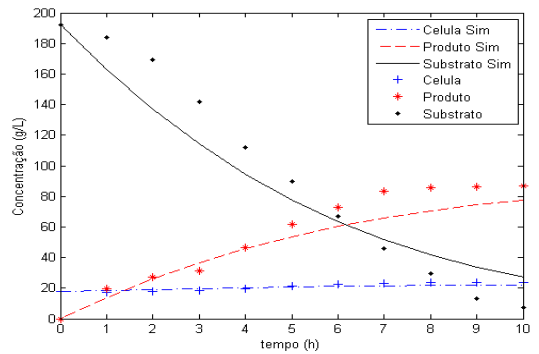
CALTA 1



CALTA 2

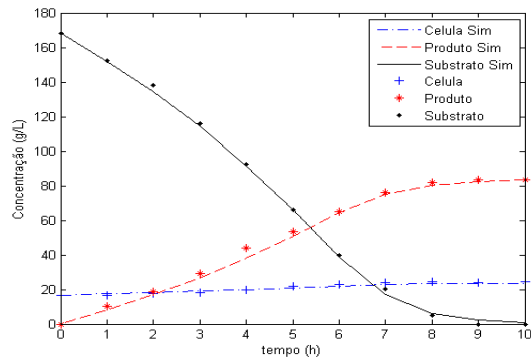


COR 1

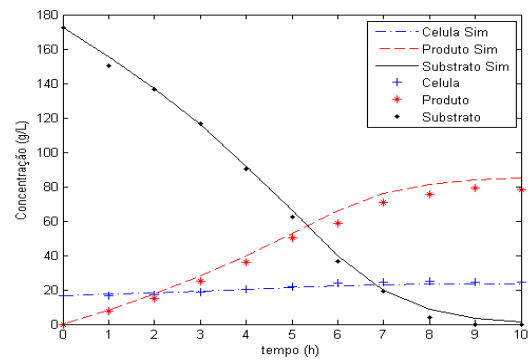


COR 2

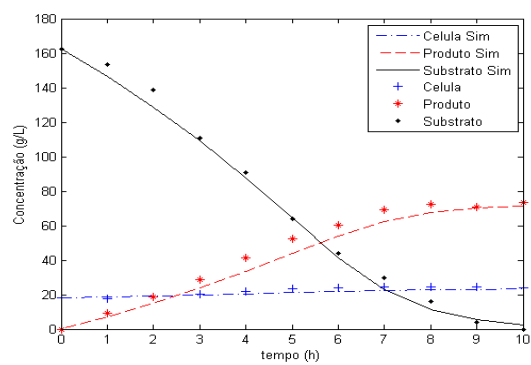
Figura A.1 - Simulação utilizando o modelo Monod (1949).



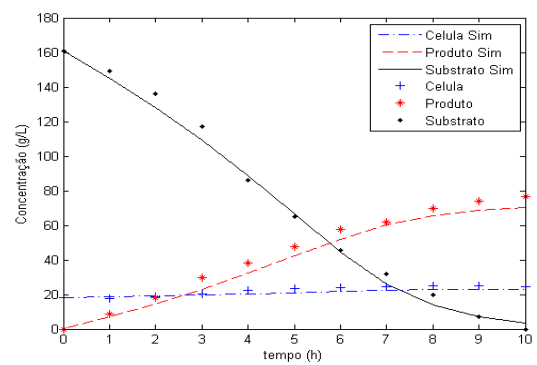
AVL1



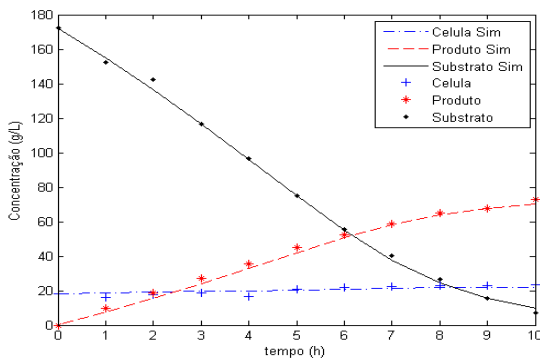
AVL 2



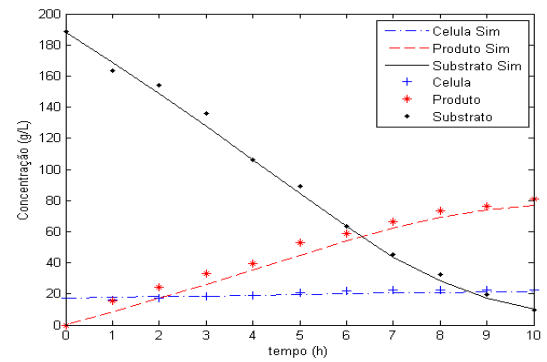
BEN 1



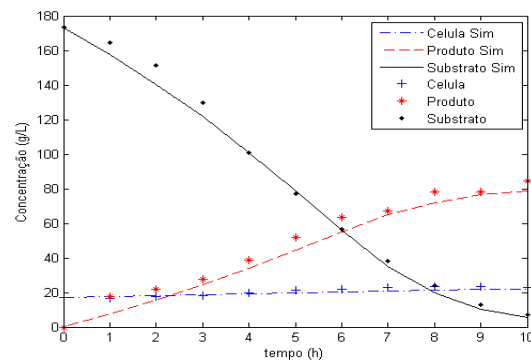
BEN 2



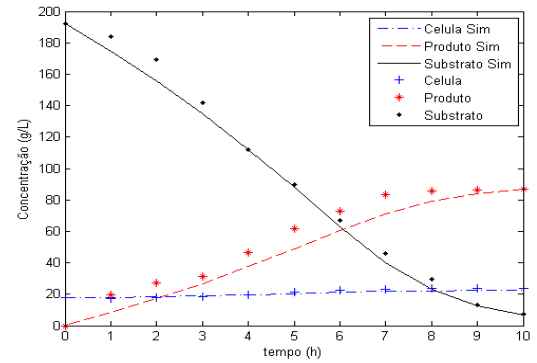
CALTA 1



CALTA 2

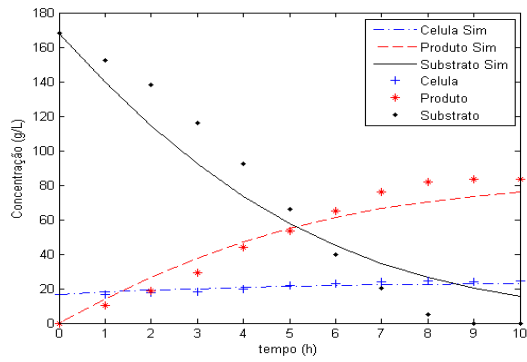


COR 1

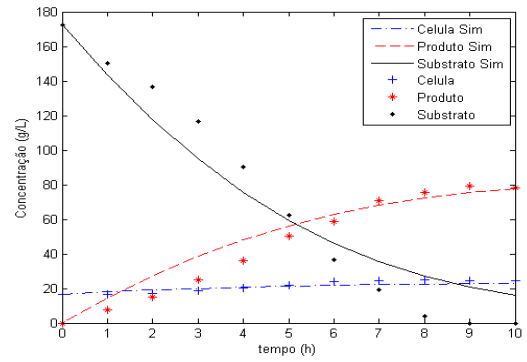


COR 2

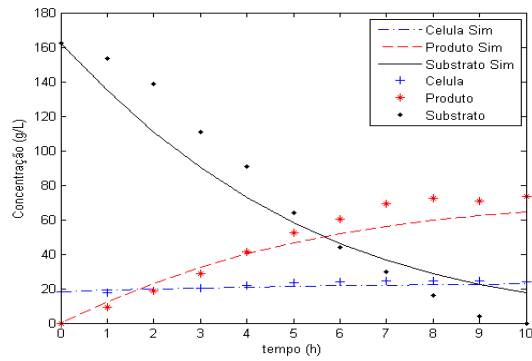
Figura A.2 - Simulação utilizando o modelo Ghose e Tyagi (1979).



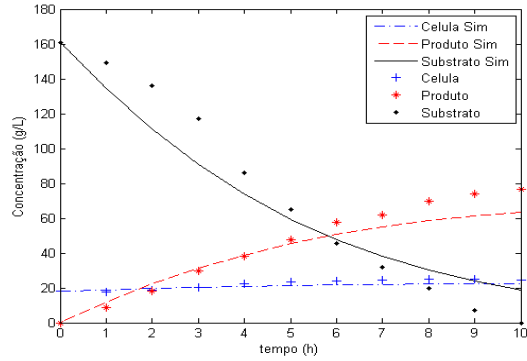
AVL1



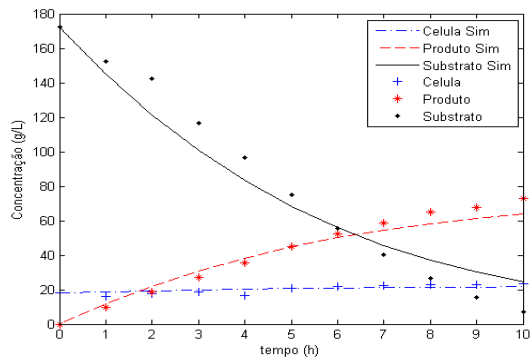
AVL2



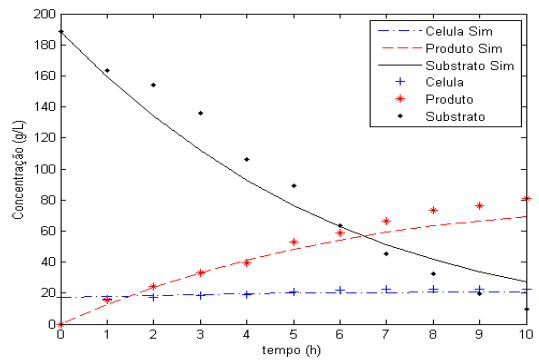
BEN1



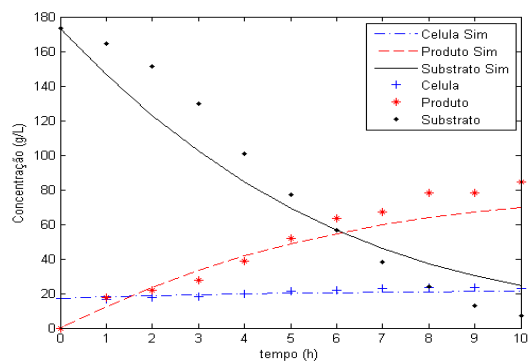
BEN2



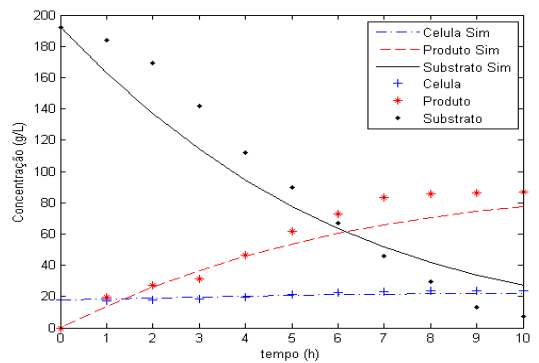
CALTA1



CALTA2

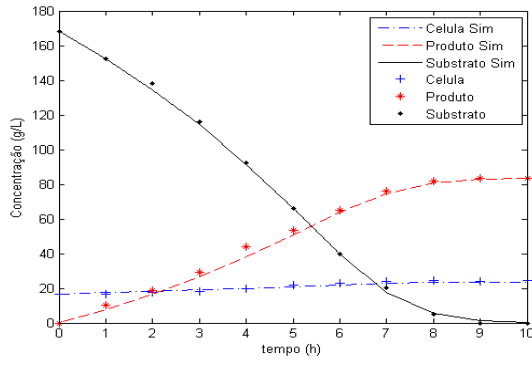


COR1

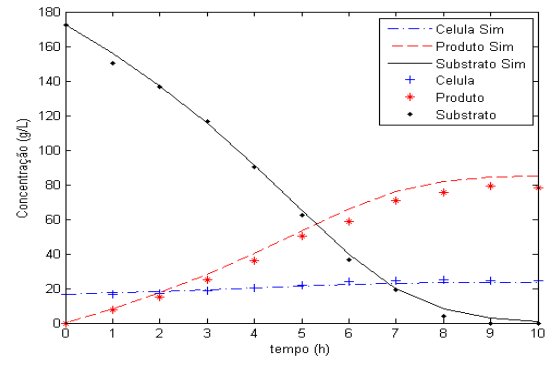


COR2

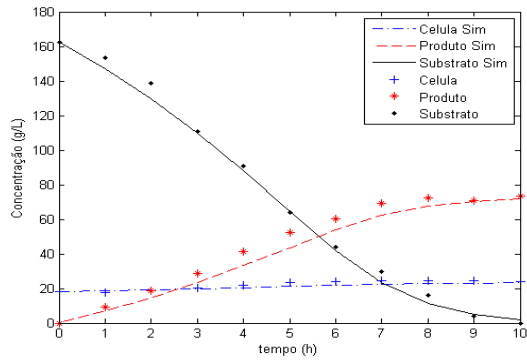
Figura A.3 - Simulação utilizando o modelo Levenspiel (1980).



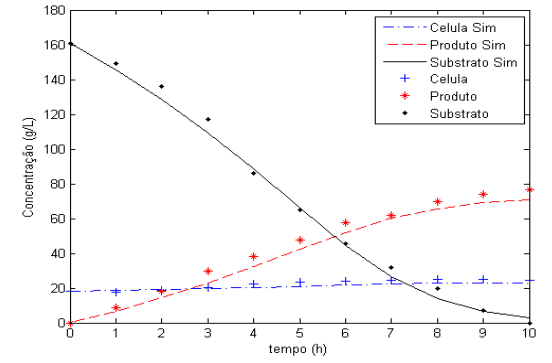
AVL1



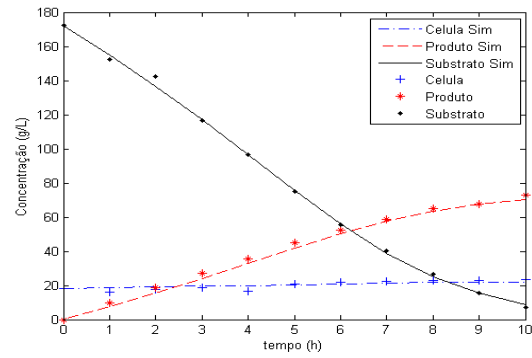
AVL 2



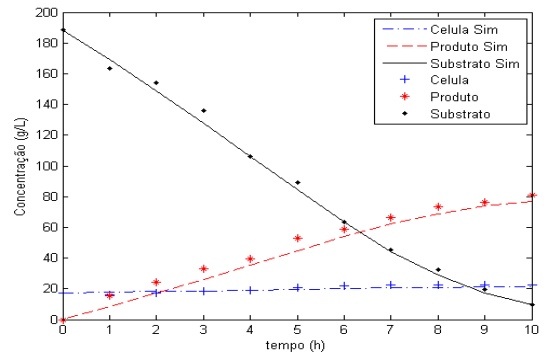
BEN 1



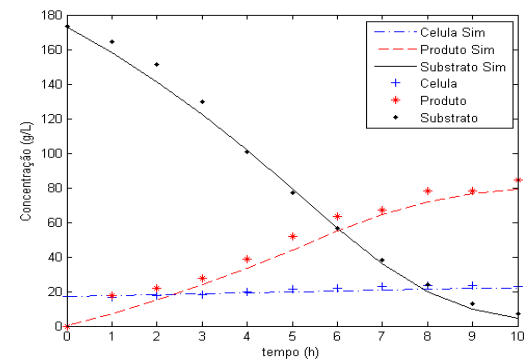
BEN 2



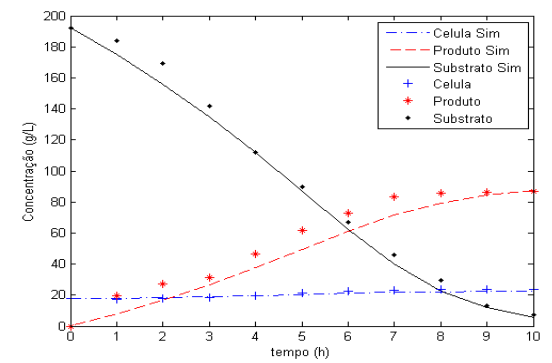
CALTA 1



CALTA 2

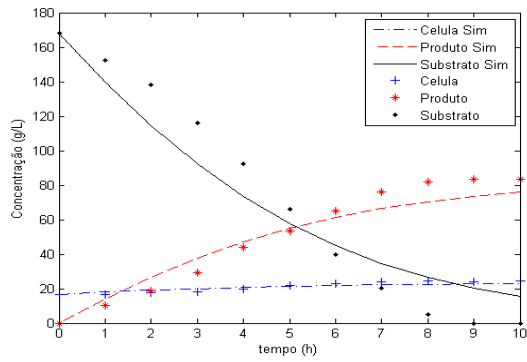


COR 1

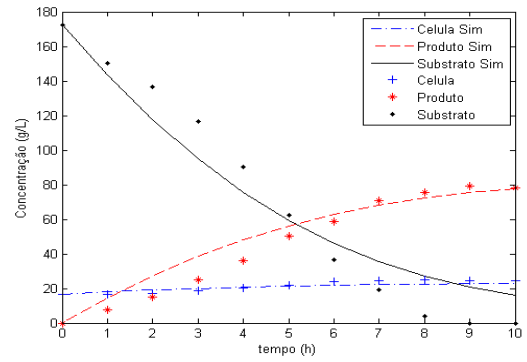


COR 2

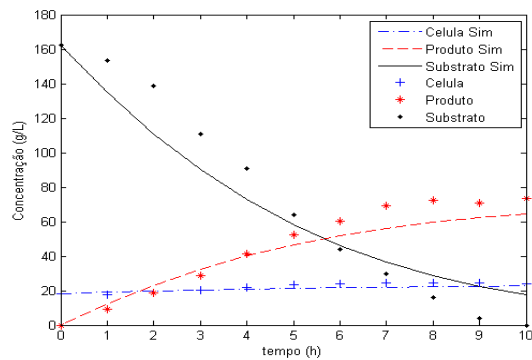
Figura A.4 - Simulação utilizando o modelo Jin et al. (1981).



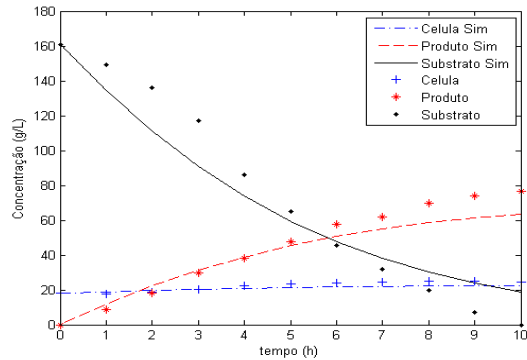
AVL1



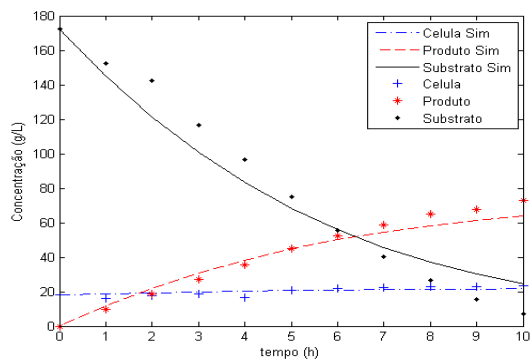
AVL2



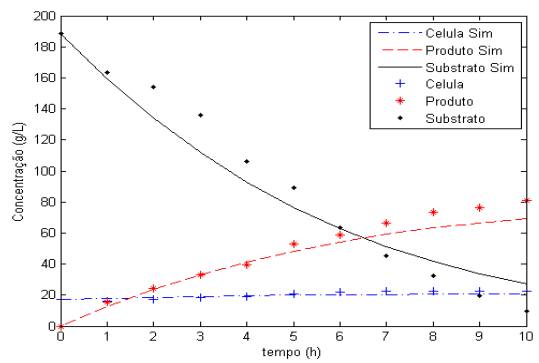
BEN1



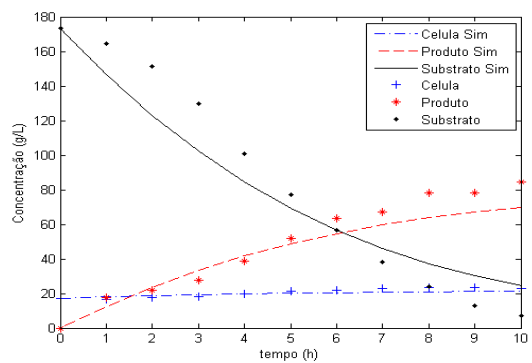
BEN2



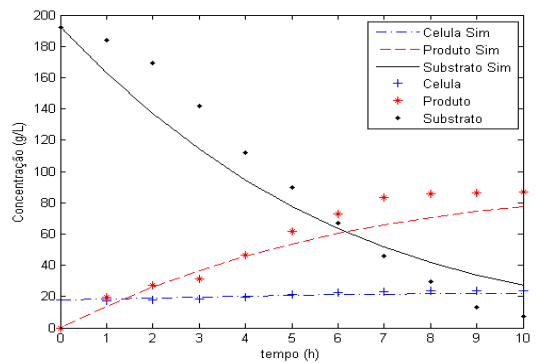
CALTA1



CALTA2

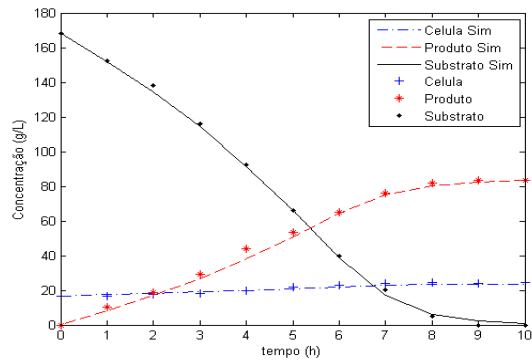


COR1

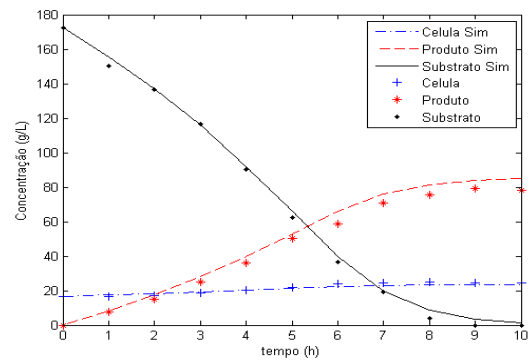


COR2

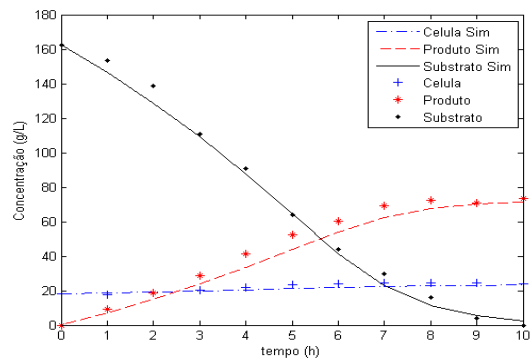
Figura A.5 - Simulação utilizando o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983).



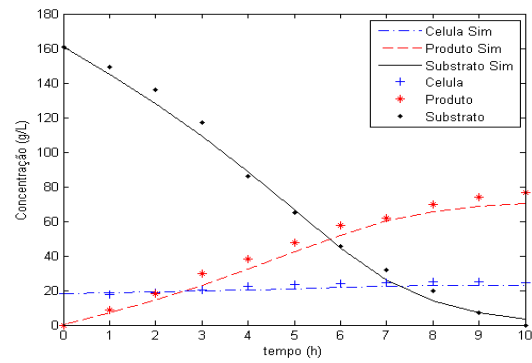
AVL1



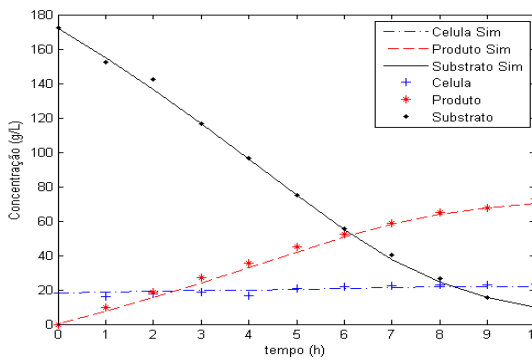
AVL2



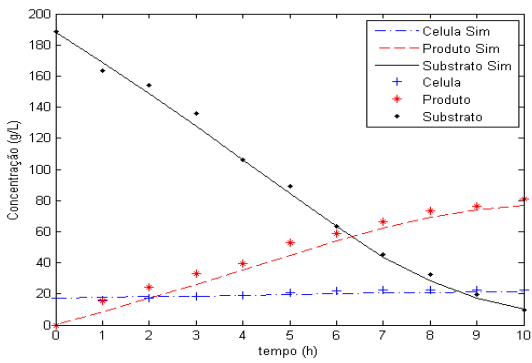
BEN 1



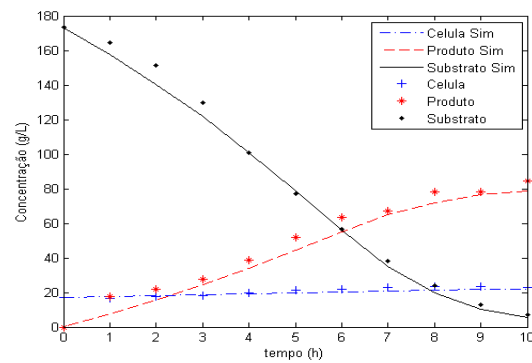
BEN 2



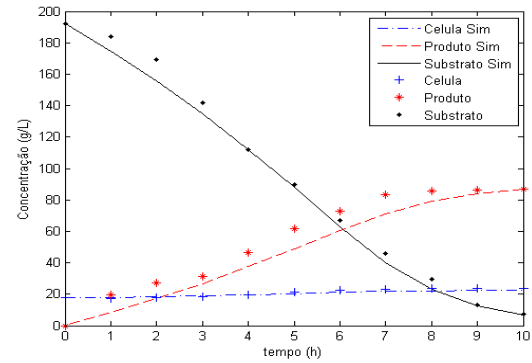
CALTA 1



CALTA 2



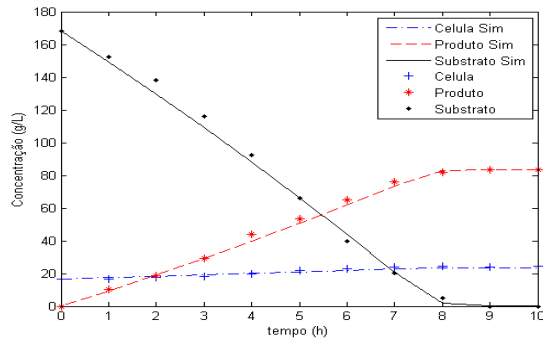
COR 1



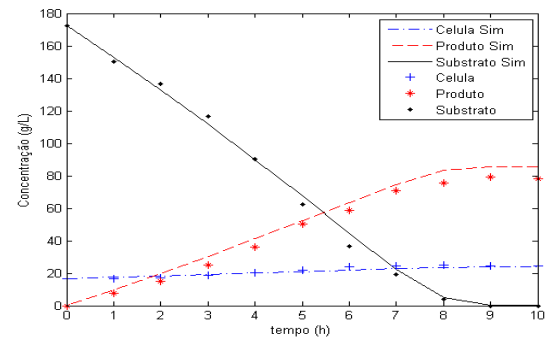
COR 2

Figura A.6 - Simulação utilizando o modelo de Tosetto (2002).

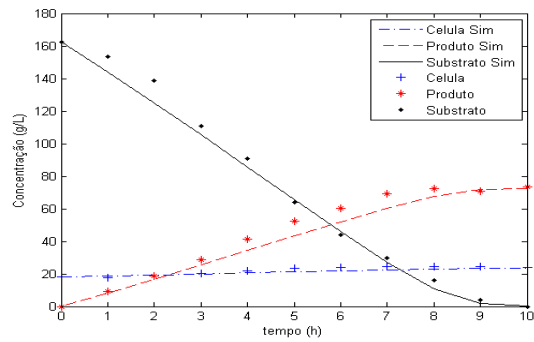
APÊNDICE B – Simulação do processo em batelada (μ_{\max} variável)



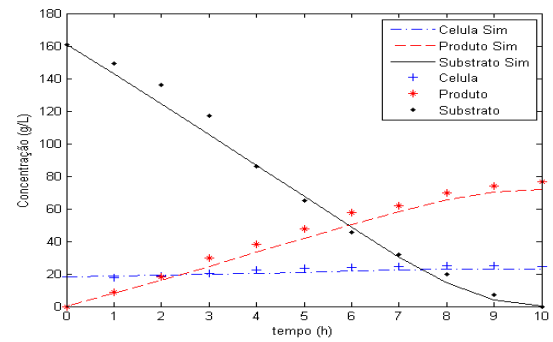
AVL1



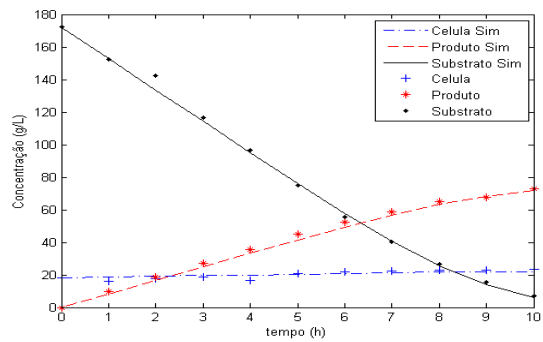
AVL2



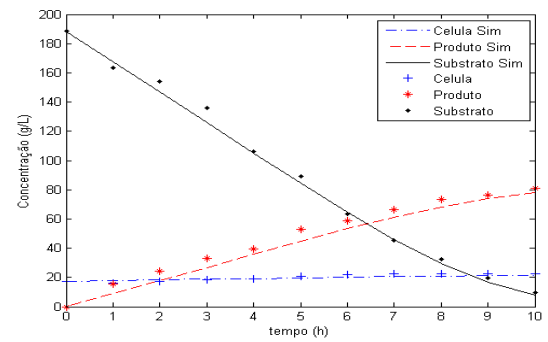
BEN 1



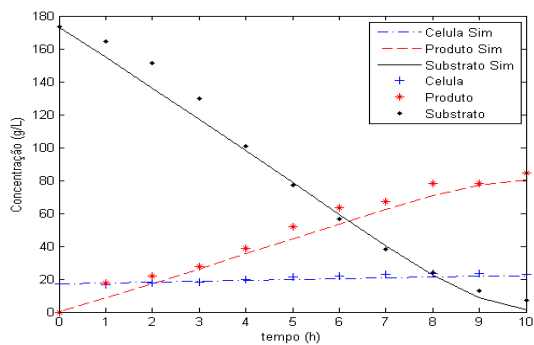
BEN 2



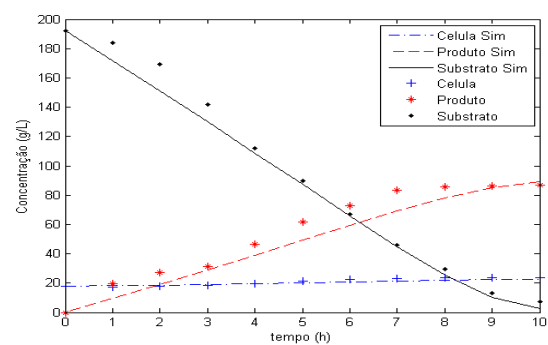
CALTA 1



CALTA 2



COR 1



COR 2

Figura B.1 - Simulação utilizando o modelo Monod (1949).

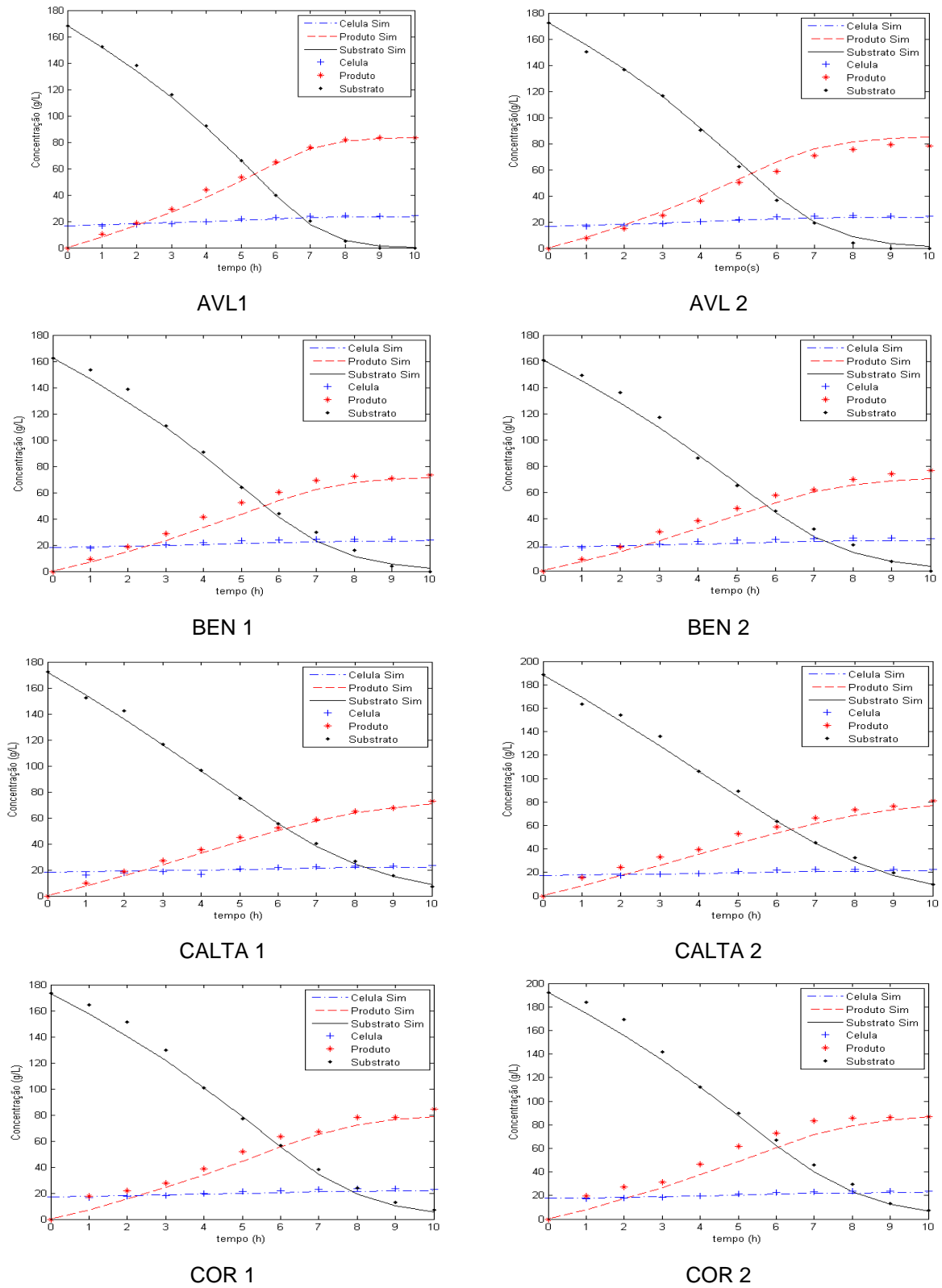


Figura B.2 - Simulação utilizando o modelo Ghose e Tyagi (1979).

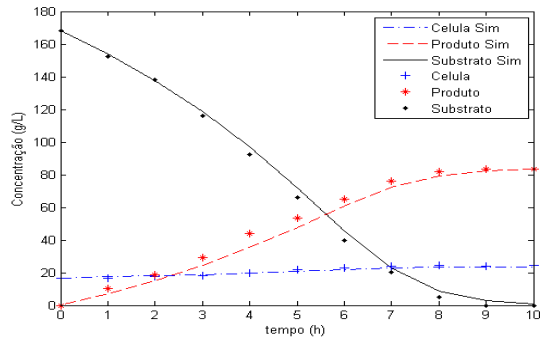
Concentração (g/L)

tempo (h)

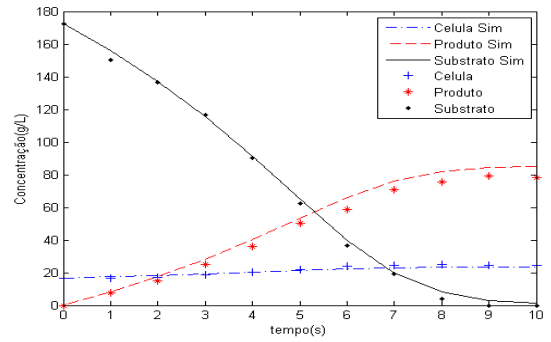
Legenda:

- Celula Sim
- Produto Sim
- Substrato Sim
- + Celula
- * Produto
- Substrato

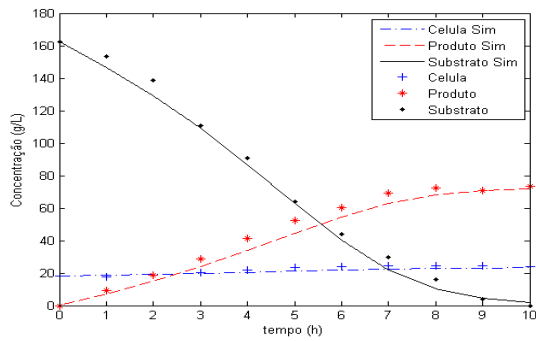
tempo (h)	Celula Sim (g/L)	Produto Sim (g/L)	Substrato Sim (g/L)	Celula (g/L)	Produto (g/L)	Substrato (g/L)
0	20	0	170	20	0	170
1	20	10	150	20	10	150
2	20	20	130	20	20	130
3	20	30	110	20	30	110
4	20	40	90	20	40	90
5	20	50	70	20	50	70
6	20	60	50	20	60	50
7	20	70	30	20	70	30
8	20	80	10	20	80	10
9	20	82	5	20	82	5
10	20	83	0	20	83	0



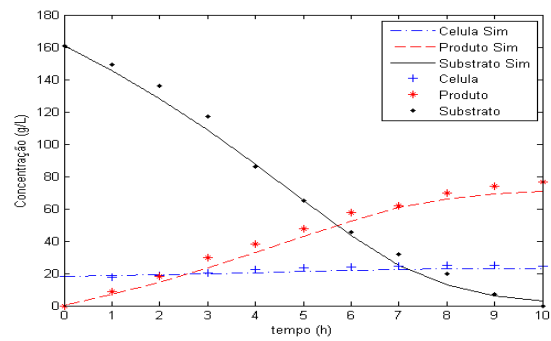
AVL1



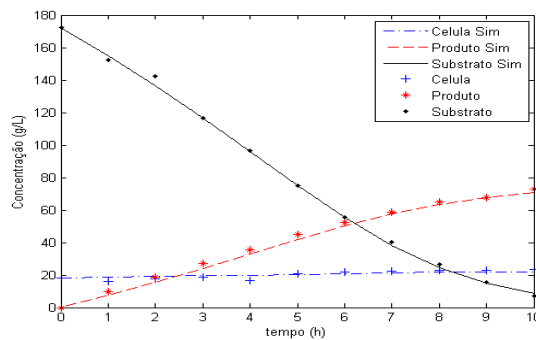
AVL 2



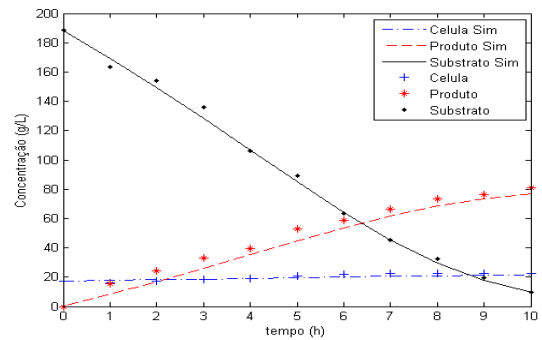
BEN 1



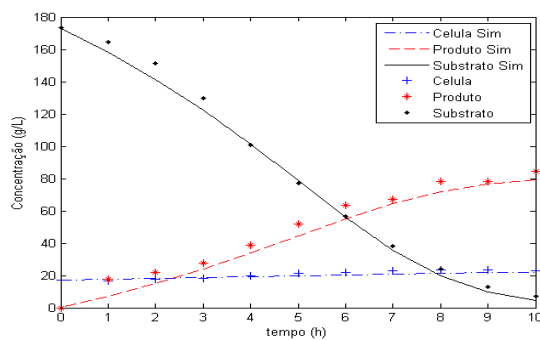
BEN 2



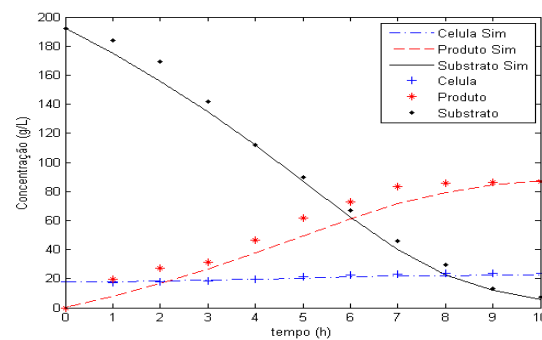
CALTA 1



CALTA 2

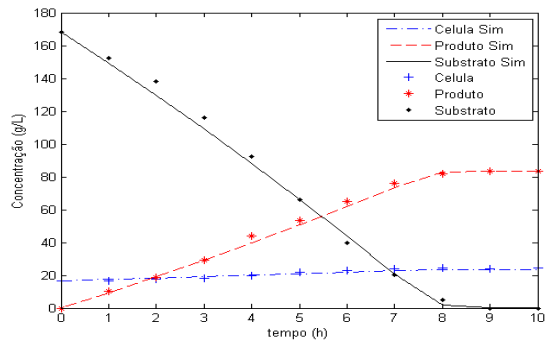


COR 1

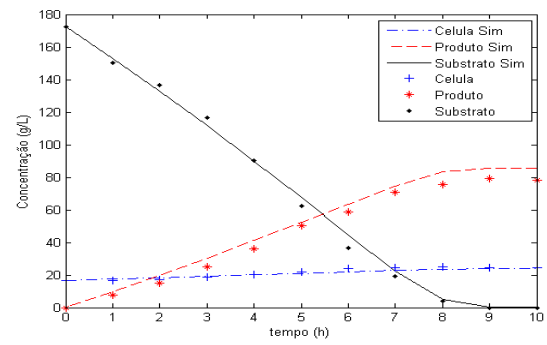


COR 2

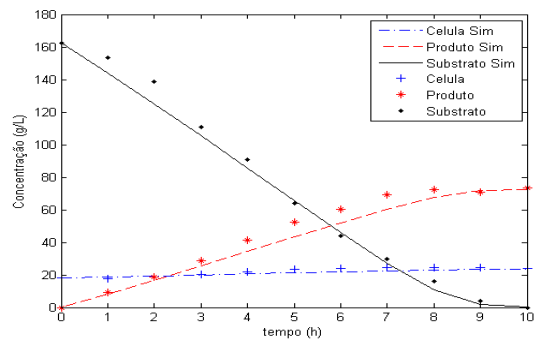
Figura B.4 - Simulação utilizando o modelo Jin et al. (1981).



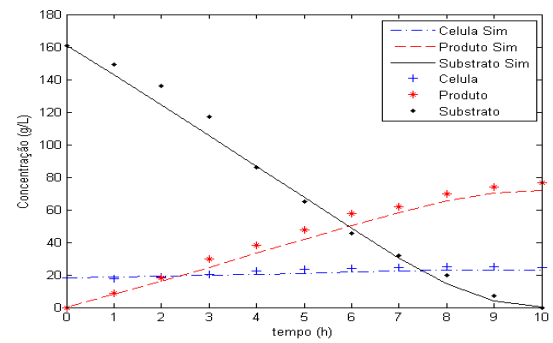
AVL1



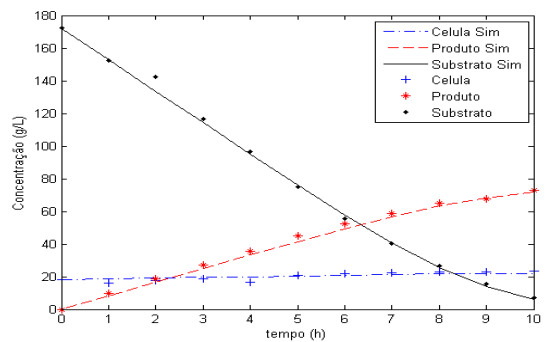
AVL2



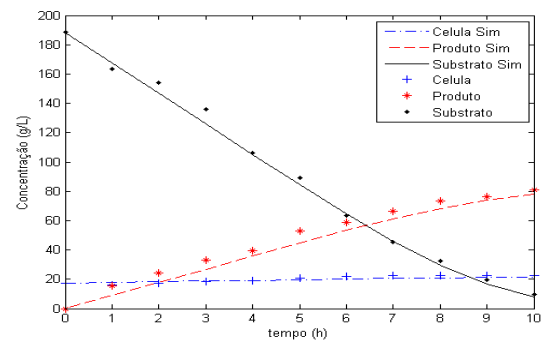
BEN1



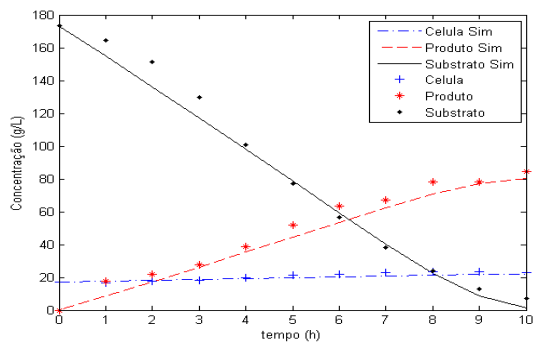
BEN2



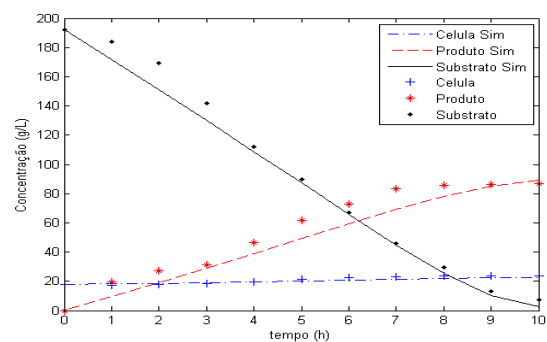
CALTA1



CALTA2

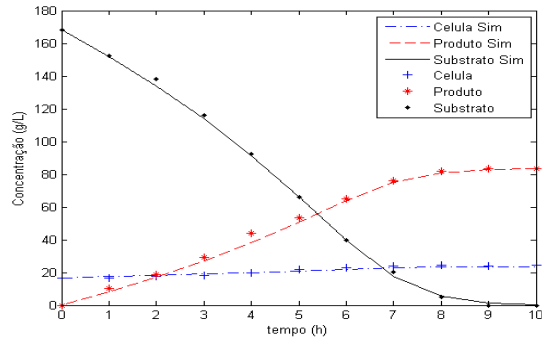


COR1

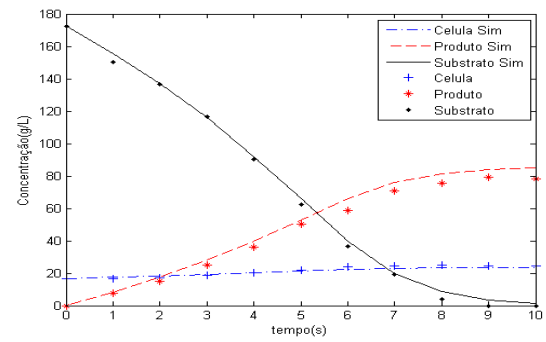


COR2

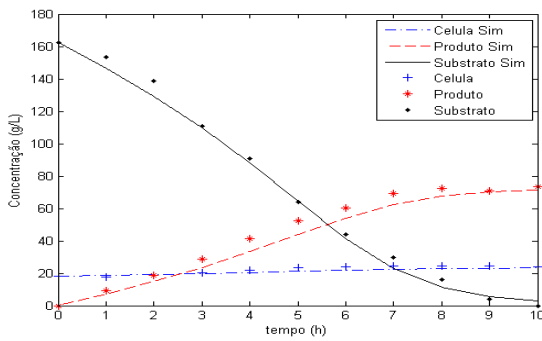
Figura B.5 - Simulação utilizando o modelo Lee, Pagan e Rogers (1983).



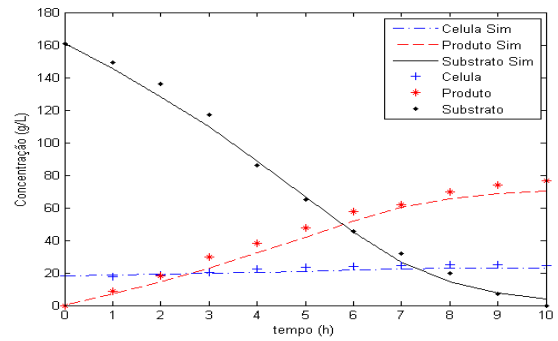
AVL1



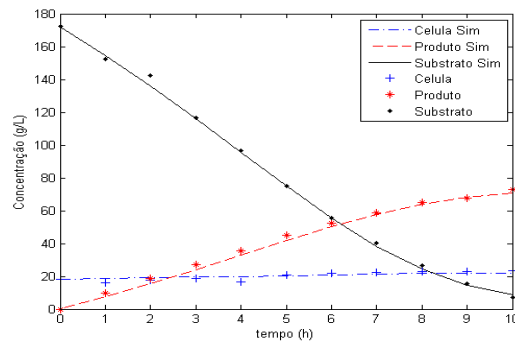
AVL 2



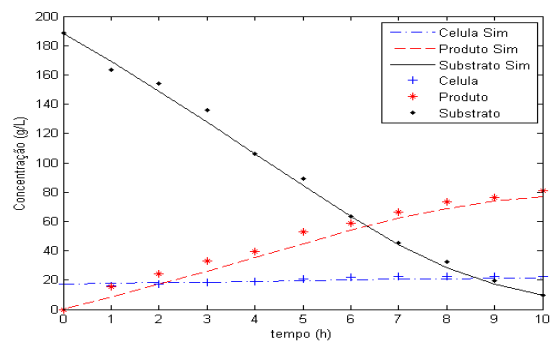
BEN 1



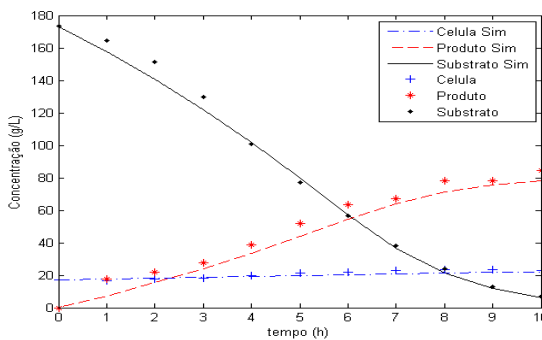
BEN 2



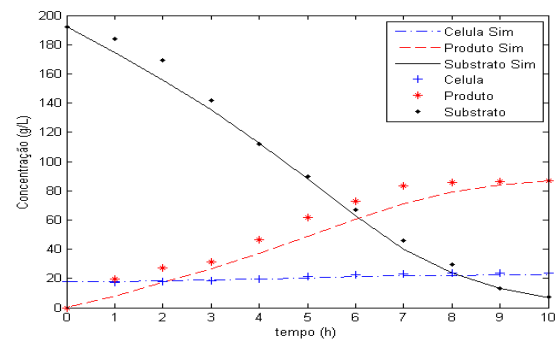
CALTA 1



CALTA 2



COR 1



COR 2

Figura B.6 - Simulação utilizando o modelo de Tosetto (2002).